

كلية الصيدلة

السنة الثانية

2024-2025

الفصل الأول والثاني
كلشي مطلوب ماعدا الاستنتاجات

الاهتزاز الجزيئات الممتزة تنقل من
السطح المادة المازة للوعاء



الكيمياء الفيزيائية الصيدلانية

القسم النظري

مدرس المقرر:
د. سهيل عيد

مقرر كامل





الفصل الأول
الحالة الغازية

خصائص الغازات:

- تمتلك طاقة حرارية (حركية) عالية .
- جزيئاتها في حركة مستمرة ونشاط دائم .
- الروابط بين جزيئاتها ضعيفة جداً (روابط لندن) .
- ليس لها حجم أو شكل محدد بل تشغل الفراغ الذي نقدمه لها .
- كل الغازات قابلة للانضغاط .
- يمكن للغاز بالضغط ان يتحول الى سائل .
- أغلب الغازات غير مرئية .
- هي حالة من حالات المادة غير مكثفة وغير مرتبة .

1.1 الغازات المثالية

صفات الغاز المثالي :

- جزيئات الغاز في حركة مستمرة وعشوائية .
- التصادمات بين جزيئات الغاز تصادمات مرنة أي أن الجزيئات لا تفقد أي من طاقتها عندما تتصادم مع بعضها البعض .
- لا توجد قوى تجاذب أو تنافر بين الجزيئات لأن الجزيئات بعيدة جداً عن بعضها .
- الغازات التي نصادفها لا تتوافق تماماً مع هذه الصفات مع أنها قد تكون قريبة جداً منها وتدعى بالغازات الحقيقية .
- إن الغازات النبيلة (الخاملة) ذات الذرات الصغيرة مثل الهليوم والنيون تقترب من سلوك الغاز المثالي لأن القوى بين الجزيئات صغيرة جداً .
- إن القانون العام للغازات يطبق على الغازات المثالية ولكن يمكننا أن نطبقه على الغازات الحقيقية عندما يحقق الغاز الشرطين التاليين :
- ضغط منخفض قريب من الضغط الجوي النظامي $1atm$.
- درجات حرارة عالية نسبياً أعلى من درجات غليانها .
- لماذا نطبق على الغاز الحقيقي قانون الغازات العام في الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية ؟
- لأن الغاز الحقيقي تبتعد جزيئاته عن بعضها البعض في الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية (التي تكون أعلى من درجة غليان الغاز) فيصبح الحجم الذي يشغله الغاز كبيراً ، بحيث يمكن اهمال حجم جزيئاته أمام الحجم الذي يشغله .
- وتصبح الغازات الحقيقية أقرب ما يمكن إلى الغاز المثالي .
- يسلك الغاز الحقيقي سلوك الغاز المثالي في هذه الشروط .

قوانين الغازات المثالية :

1.1.1 قانون بويل

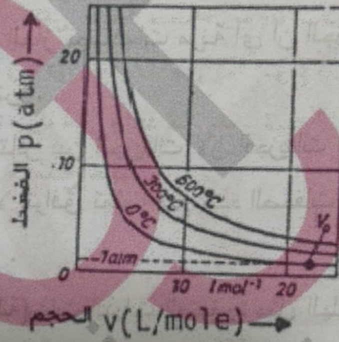
عندما يزداد الضغط المطبق على الغاز فإن حجمه يتناقص. ولقد بيّن بويل(Boyle) عام (1662) عند دراسته لسلوك الغازات، أن حجم كتلة معينة من الغاز تتناسب عكساً مع ضغطه، عند بقاء درجة حرارته ثابتة، أي: (1.1) $V\alpha\frac{1}{P}$ أو $PV=const$ حيث: P ضغط الغاز، V حجمه.

يمكن أن نكتب من أجل كتلة m من غاز مثالي موجودة عند حالة أولية ممثلة بالقيم التالية لمتحولات حالة الغاز: P_1,V_1,T_1 ، ولنفرض أن هذه الكتلة من الغاز انتقلت إلى حالة ثانية ممثلة كما يلي: P_2,V_2,T_1 ، يلاحظ أن الانتقال قد جرى عند درجة حرارة ثابتة، لذا، تسمى مثل هذه العملية متساوية الدرجة (إيزوترمية) isothermic، $P_1V_1=K_t(T=const)$

$$P_2V_2=K_t(T=const)$$

ويمكن أن نكتب استنادا إلى قانون بويل أن: $P_1V_1=P_2V_2$

يمكن تمثيل قانون بويل بيانياً. ففي جملة الإحداثيات PV–P نحصل على خط مستقيم مواز لمحور الضغوط، ونحصل في الجملة P–V على قطع زائد.



الشكل(1.1)

المنحنيات متساوية الدرجة لغاز يخضع لقانون بويل

2.1.1 قانون شارل

يبين هذا القانون العلاقة بين تغير حجم كمية معينة من الغاز المثالي عند تغير درجة حرارته وبقاء الضغط ثابتاً. ينص هذا القانون على أن حجم كتلة معينة من الغاز المثالي، يزداد، عند بقاء الضغط ثابتاً، بمقدار (1/273.15) مرة من قيمة هذا الحجم عند الدرجة($0C^{\circ}$) عند ارتفاع درجة الحرارة درجة مئوية واحدة. فإذا كان حجم كتلة محددة من الغاز يساوي (V_0) عند الدرجة($0C^{\circ}$) ، فإن هذا الحجم يصبح عند الدرجة (tC^0) ، وعند بقاء الضغط ثابتاً مساوياً V_t ، وهو يحدد بالعلاقة:

$$V_t=V_0+\frac{V_0.t}{273.15}$$

$$V_t=V_0\left(1+\frac{t}{273.15}\right) \qquad (2.1)$$

لقد قادت هذه العلاقة إلى تبني سلم جديد لدرجات الحرارة يعرف باسم سلم درجات الحرارة المطلقة (درجة حرارة ، K)، وتعرف هذه الدرجة كما يلي:

$$T(K) = 273.15 + t(C^{\circ})$$

وبإدخال هذه الدرجة في العلاقة (2.1) ، نحصل على:

$$V_t = V_0\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

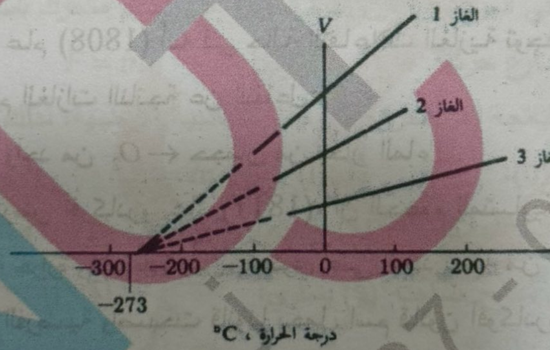
أو أن :

$$\frac{V_t}{T} = \frac{V_0}{T_0}$$

وبما أن V_0 و T_0 مقادير ثابتة، ينتج أن: $\frac{V_t}{T} = const$ وبالتالي :

$$V_t = const.T \qquad (3.1)$$

أي أن حجم كمية معينة من غاز مثالي يتناسب طردا مع درجة حرارته المطلقة عند بقاء ضغطه ثابتاً. تعرف هذه النتيجة باسم قانون شارل (Charles law) ، (1787). نشير إلى أن المقدار (1/273.15) يسمى معامل التمدد الحراري للغاز وهو مستقل عن طبيعة الغاز المثالي وضغطه وحجمه ودرجة حرارته. يبين الشكل (1. 2) التمثيل البياني لقانون شارل (العلاقة بين V و t) .



الشكل (2.1)

تغير حجم غاز ما بدلالة درجة الحرارة وعند ضغوط ثابتة مختلفة .

– ميل الخطوط البيانية في جميع الحالات يعادل $(V_o/273.15)$

3.1.1 قانون غي- لوساك

لقد درس غي- لوساك (Gay- Lussac) ، (1802) تجريبيا العلاقة بين ضغط كمية معينة من الغاز المثالي ودرجة الحرارة وحصل على قانون يشبه قانون شارل،

فقد وجد غي – لوساك عند ثبات حجم كمية معينة من غاز مثالي فإن ضغط الغاز يتغير بمقدار $\left(\frac{1}{273.15}\right)$ من ضغطه الأصلي عند الدرجة صفر مئوية عندما ترتفع درجة الحرارة درجة مئوية واحدة .وبفرض أن ضغطه عند الدرجة صفر مئوية P_0 ، وعند تسخين الغاز إلى الدرجة t مئوية يصبح ضغطه P_t ، وبذلك فإن الضغط النهائي يعطى بالعلاقة :

$$P_t = P_0 + \frac{P_0.t}{273.15}$$

أو أن : (4.1)

$$P_t = P_0\left(1+\frac{t}{273.15}\right)$$

كذلك :

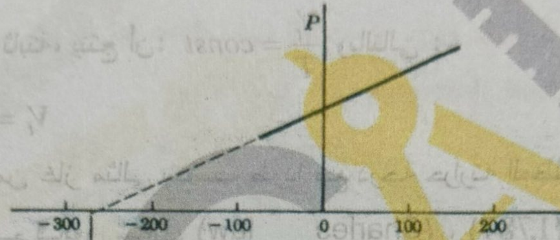
$$P_t = P_0\left(\frac{T}{T_0}\right) \Leftarrow \frac{P}{T}=\frac{P_0}{T_0}$$

وبما أن (P_0, T_0) ثابتان نجد :

$$\frac{P}{T}=const \Leftarrow (5.1) \quad P=const.T$$

أي أن ضغط كمية معينة من غاز مثالي عند حجم ثابت يتناسب طرداً مع درجة الحرارة المطلقة .

يُمثل قانون غي – لوساك بيانياً بطريقة مشابهة لقانون شارل.



الشكل (3.1)

التمثيل البياني لقانون غي – لوساك

4.1.1 قانون آفوكادرو

لقد بين غي– لوساك عام (1808) أنه في حالة التفاعلات الغازية توجد علاقة بسيطة بين حجوم الغازات المتفاعلة وحجوم الغازات الناتجة عن التفاعل:

حجمان من H_2 + حجم واحد من O_2 ← حجمان من بخار الماء

ولشرح هذه النتيجة، افترض آفوكادرو عام (1811)، أن الحجوم المتساوية من جميع الغازات، عندما تكون موجودة عند درجة حرارة وضغط ثابتين، تحتوي على العدد نفسه من الجزيئات أو المولات. وفيما بعد تأكدت صحة هذه الفرضية وأصبحت قانونا يحمل اسم قانون آفوكادرو (Avogadro's law) ،

وهذا يعني أن: (6.1) $V \alpha\, n$ أو $\frac{V}{n}=const$

حيث: n عدد مولات الغاز.

يعتمد الحجم الذي يشغله المول الواحد من الغاز، أي الحجم المولي ، على قيمتي الضغط ودرجة الحرارة الكائن عندهما هذا الغاز. تعطى حجوم الغازات عادة عند القيم القياسية لكل من الضغط ودرجة الحرارة: $(t=0^\circ C=273.15K, P=1atm=101325Pa)$ ، ولقد وجد أن الحجم المولي للغاز في هذه الشروط يساوي $(22.4L)$.

2.1 المعادلة العامة للغاز المثالي

أظهرت الدراسات التجريبية لكل من بويل وشارل و آفوكادرو مناقشة ثلاث علاقات للحجم يخضع لها الغاز المثالي ، وهي :

$$V \propto \frac{1}{P} \quad \text{Boyle,s law}$$

$$V \propto T \text{ Charles law} \qquad (7.1)$$

$$V \propto n \text{ Avogadro law}$$

نسمي المتغيرات (P,V,T) التي تسمح بتحديد حالة الغاز ، بمتحولات الحالة ، وهي ليست مستقلة عن بعضها بل مرتبطة بمعادلة بسيطة ، تدعى معادلة الحالة للغاز المثالي ونحصل عليها بدمج العلاقات السابقة في معادلة واحدة .

$$V \propto n\left(\frac{1}{p}\right)(T) \qquad (8.1)$$

ويتم تحويل التناسب في المعادلة (8.1) إلى مساواة عن طريق إضافة ثابت التناسب ويرمز له بـــ R ويدعى بثابت الغازات العام ، فتصبح المعادلة (8.1) على الشكل التالي :

$$PV = nRT \qquad (9.1)$$

تدعى المعادلة (9.1) المعادلة العامة للغاز المثالي .

3.1الضغط

يمثّل الضغط تأثير الوسط الخارجي في الجملة ويقدر بالقوة التي يطبقها الوسط الخارجي (الهواء، عادة) ناظمياً على وحدة المساحة من الجملة التي يحيط بها : $P=\dfrac{F}{S} \qquad (10.1)$

ووفقا لقانون الحركة الثاني في الميكانيك، فإن القوة المؤثرة على جسم متحرك تساوي حاصل ضرب كتلة هذا الجسم (m) في تسارع حركته a : $\vec{F}=m\vec{a} \qquad (11.1)$

أما وزن الجسم فيمثّل القوة الناتجة عن تحركه في حقل الجاذبية الأرضية، لذلك فهو يساوي جداء كتلة الجسم في التسارع الأرضي (g): $W=mg \qquad (12.1)$

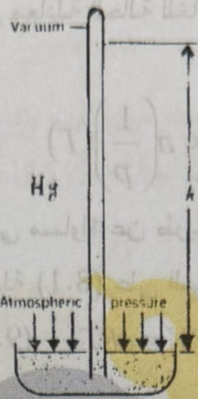
لذلك، بالتعويض عن القوة في العلاقة (10.1) بقيمتها من العلاقة (12.1) نستنتج أن الضغط الذي تولده كتلة مقدارها (m) على سطح مساحته (S) يساوي: $P=\dfrac{mg}{S} \qquad (13.1)$

يقاس الضغط عادة بواسطة بارومتر(Barometer) زئبقي وهو عبارة عن أنبوب مغلق من أحد نهايتيه أما النهاية الأخرى المفتوحة فهي مغمورة في حوض يحتوي زئبق والأنبوب مفرغ من جميع الغازات ما عدا الكمية الصغيرة من بخار الزئبق الشكل (4.1) . وكوحدة للضغط يؤخذ الضغط الجوي عند سطح البحر عند درجة حرارة الصفر مئوية ويسمى هذا الضغط ضغطا قياسيا (Standard pressure) أو الجو (atmosphere) ويرمز له بـ atm (جو) وهو يساوي ضغط عمود من الزئبق ارتفاعه (0.76) مترا مقاساً في أنبوب توريشيلي Torricelli (1643). يحسب ضغط هذا العمود من الزئبق بواسطة العلاقة (13.1) بعد حساب كتلته (m) التي تساوي جداء حجمه (V) في كثافة الزئبق (d) عند شروط التجربة والتي تساوي $13595.1\ Kg.m^{-3}$

4.1 الضغط الجوي القياسي (Standard atmospheric pressure)

لتحديد الضغط الجوي لابد لنا من اختيار مستوى مرجعي، وقد عد سطح البحر مرجعاً أساسياً لقياس الضغط الجوي القياسي. ويعرف الضغط الجوي القياسي بأنه الضغط الذي يسببه عموداً من الزئبق

طوله (760mm) ومساحة مقطعه واحدة المساحة تم قياسه في الدرجة $(0\,C^{\circ})$ عند سطح البحر والذي يكافئ وزن عمود من الهواء أوله عند سطح البحر وآخره عند طبقات الجو العليا حيث الخلاء انظر الشكل (4.1).



$$P_{atm} = P_{Hg}$$

الشكل (4.1) البارومتر. الضغط الجوي يكافئ ارتفاع عامود من الزئبق
h=76 cm عند سطح البحر

يمكن حساب قيمة الضغط الجوي القياسي بواحدة الجملة الدولية (SI) عند درجة حرارة $(0\,C^{0})$ وفق الجملة المكثية (MKS) والجملة السغثية (cgs).

$$P = \frac{s.h.d.g}{s}$$

$$(MKS)\quad P = \frac{1m^2 \times 0.76(m) \times 13.595.10^3 (\frac{kg}{m^3}) \times 9.81(\frac{m}{\sec^2})}{1m^2}$$

$$P = 101325(\frac{N}{m^2}) = 101325 P_a = 1.01325 bar \qquad (14.1)$$

$$(cgs)\quad P = \frac{1cm^2 \times 76(cm) \times 13.595(\frac{gr}{cm^3}) \times 981(\frac{cm}{\sec^2})}{1cm^2}$$

$$= 1013000(\frac{dyne}{cm^2}) \qquad (15.1)$$

$$1atm = 760mmHg = 760torr. = 101325 Pa = 1.01325 bar = 1013000\,dyn/cm^2$$

إن حساب قيمة الضغط الجوي عند الارتفاعات المختلفة، يتطلب حساب قيمة وزن عمود الهواء على ارتفاع وليكن (h) .

$$P = \frac{F}{s} = \frac{m.g}{s} = \frac{(d.V)g}{s} = \frac{d(s.h)g}{s} = d.h.g \qquad (I)$$

وبما أن الضغط يتغير بتغير الارتفاع، فإنه من أجل تغير dh للأعلى نجد أن:

$$dP = -dh.g.d \qquad (II)$$

إشارة الناقص بسبب تناقص قيمة الضغط عند الارتفاع وحيث أن الكثافة تساوي وفقاً لمعادلة الحالة للغاز المثالي $d = \frac{pM}{RT}$ وبتعويضها بالعلاقة II نجد أن:

$$dP = \frac{-pMg}{RT}dh$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT}dh$$

وبمكاملة هذه العلاقة من (h = 0) الموافقة للضغط $(P^\circ = 1atm)$ عند مستوى سطح البحر إلى الارتفاع h حيث الضغط P.

$$\int_{P^\circ}^{P}\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT}\int_{h=0}^{h}dh$$

$$\ln\frac{P}{P^\circ} = -\frac{Mg}{RT}h$$

$$P = P^\circ e^{-\frac{Mg}{RT}h} \qquad (16-1)$$

مثال (1):

إذا كان ضغط غاز داخل وعاء يساوي (114mm.Hg) ، احسب قيمة هذا الضغط معبراً عنها بالوحدات التالية : $(atm, N/m^2, bar, dyn/cm^2, tor)$

Pa

الحل:

أ- وفقاً لتعريف الضغط الجوي: $1(atm) = 760(mmHg)$

$$P = 114mmHg = \frac{114}{760} = 0.15atm$$

ب- وعند التعبير عن الضغط بوحدة (N/m^2) :

$$1(atm) = 101325N.m^{-2}$$

لذلك: $P = 114mmHg = \frac{114}{760}\times101325 = 15198.75N.m^{-2}$

جـ- وبطريقة مماثلة: $P = \frac{114}{760}\times1.013 = 0.15195bar$

د- لنعبر عن الضغط بوحدة $dyn.cm^{-2}$: $P = \frac{114}{760}\times1013000 = 151950dyn/cm^2$

و- وأخيراً ، وفقاً لتعريف الـ (torr) ، فإن: $P = 114mmHg = 114torr$

مثال (2):

ما هو الحجم الذي تشغله (100g) من غاز الأوكسجين عند الدرجة ($18C^\circ$) والضغط ($105\,K\,Pa$).

الحل:

$$PV = nRT, T = 18 + 273 = 291K, n = \frac{100}{32}(mole)$$

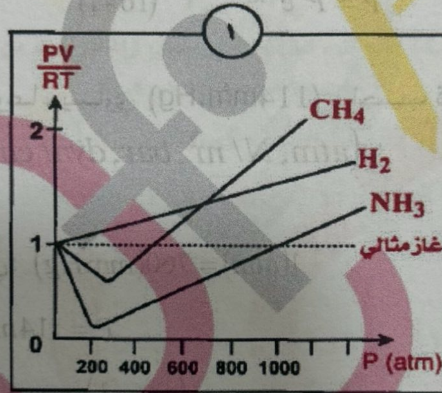
$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{100\times8.314\times291}{32\times105\times10^3} = 0.072(m^3) = 72(L)$$

5.1 الغازات الحقيقية : تبتعد الغازات عن الحالة المثالية كلما ازداد ضغطها وانخفضت درجة حرارتها. وتطلق على الغاز صفة المثالية (وهي افتراضية) عندما يوجد في مجال الضغوط المنخفضة ودرجة الحرارة العالية نسبياً، وكلما انحرف الغاز عن الحالة المثالية فإن تطبيق قانون الغازات العام $(PV=nRT)$ يعطي نتائج أقل دقة.

ومن هنا بحث العلماء عن معادلات حالة تعطى نتائج أكثر دقة عندما تطبق على الغازات الحقيقية وسندرس فيما يلي أهمها:

1.5.1 معامل الانضغاطية Z :

يعد معامل الانضغاطية. $(Z=PV/RT)$ مقياساً ملائماً للابتعاد عن السلوك المثالي. يظهر الشكل (5 .1) معاملات الانضغاط للعديد من الغازات كتابع للضغط في الدرجة($0C^{\circ}$) . وقد تضمن الشكل سلوك الغازات المثالية ممثلاً بالخط المنقط للمقارنة. ويلاحظ أن عامل الانضغاط يقترب من الواحد مع انخفاض الضغط إلى الصفر، وذلك كما هو متوقع في الغاز المثالي.



الشكل (5 .1)

تأثير الضغط العالي في معامل الانضغاطية (PV/RT)، للعديد من الغازات عند الدرجة 298K

ونستنتج مما سبق أنه عندما يكون:

- (Z<1) فيعني أن الغاز أكثر قابلية للانضغاط من الغاز المثالي وهذا بسبب سيطرة قوى التجاذب بين الجزيئات.
- $(Z>1)$ يعني أن الغاز أقل قابلية للانضغاط وهذا بسبب سيطرة قوى التدافع بين الجزيئات.
- (Z = 1) ويعني أن الغاز تنطبق عليه خصائص الغاز المثالي.

2.5.1 معادلة فاندرفالس:

لقد جرت محاولات عدة لإدخال تعديلات على المعادلة العامة للغازات من أجل أن تصبح صالحة للاستخدام في حالة الغازات الحقيقية. ولقد كانت المعادلة التي وضعها فاندرفالس عام (1873) من أفضل المعادلات في هذا المجال. لقد أخذت التعديلات التي أجراها فاندرفالس بعين الاعتبار كلاً من:

1- قوى التجاذب بين الجزيئات. 2- الحجوم الذاتية للجزيئات.

الانحراف بسبب القوى بين الجزيئات

لقد أجرى فاندرفالس التصحيح المتعلق بقوى التجاذب بين الجزيئات على النحو التالي: تتناسب قوة التجاذب التي تؤثر في جزيئة واحدة تقع بجوار الجدار طرداً مع كثافة جزيئات الغاز، أي مع عدد الجزيئات في واحدة الحجم، وتتناسب هذه الأخيرة عكساً مع الحجم المولي، لهذا فإن:



القوة التي تؤثر في جزيئة واحدة $\alpha \frac{1}{V}$

كذلك فإن العدد الكلي للجزيئات عند الجدار يتناسب أيضاً مع عدد الجزيئات في واحدة الحجم، أي مع $\frac{1}{V}$: عدد الجزيئات عند الجدار $\alpha \frac{1}{V}$

ومنه ، فإن: قوة التجاذب الكلية $\alpha \frac{1}{V} \times \frac{1}{V}$

$$P \quad = P + \frac{a}{V^2} \qquad (17.1)$$ (مثالي)

حيث: a مقدار ثابت يتعلق بطبيعة الغاز.

2- الانحراف بسبب الحجم الذاتي للجزيئات

إن الحجم المهيأ للجزيئات لكي تتحرك في داخله هو دائماً أقل من الحجم الموجود فعلاً، بسبب الفراغ الذي تشغله الجزيئات نفسها. وقد أخذ فاندرفالس هذا الأمر بأن طرح حداً تصحيحياً من الحجم الملاحظ فعلاً للغاز: $V = V - b$ (الحجم المثالي) ، حيث: b مقدار ثابت آخر يعتمد فقط على طبيعة لغاز.

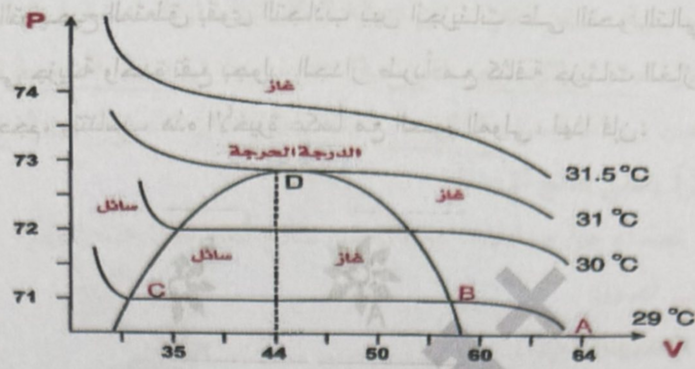
إذا أدخلنا كلا من الضغط المصحح والحجم المصحح في المعادلة العامة للغازات بدلا من P و V ، فإننا سنحصل على معادلة فاندرفالس: $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \qquad (18.1)$

تكتب معادلة فاندرفالس من أجل (n)مول من غاز حقيقي بالعلاقة :

$$\left(P + \frac{a\ n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad (19.1)$$

3.5.1 عملية إسالة الغازات :

تتميع الغازات عند زيادة الضغط المطبق عليها أو تبريدها إلى درجات حرارة منخفضة أو كليهما معاً. فقد لوحظ تجريبياً أن لكل غاز درجة حرارة لا يمكن فوقها تمييعه مهما كان الضغط المطبق على الغاز كبيراً . تسمى درجة الحرارة هذه بالحرجة Critical temperature وتميز بالدليل السفلي (c) ويرمز لها بـ(T_C)، يرمز للقيمة الدنيا للضغط اللازم تطبيقه كي يتميع الغاز عند درجة حرارته الحرجة بـ (P_C) ويسمى بالضغط الحرج للغاز . وهناك ما يسمى حجماً حرجاً للغاز وهو الحجم المولي للغاز عند درجة الحرارة والضغط الحرجين له . يرمز لهذا المقدار بـ (V_C) .



الشكل (6.1)

قام العالم اندروز بدراسة العلاقة بين الضغط والحجم لغاز ثاني اكسيد الكربون عند درجات حرارة مختلفة فتوصل إلى نتائج تظهر من خلال الرسم البياني التالي :

1- من النقطة $(A-B)$ لاحظ أن الحجم يقل بازدياد الضغط ، وهذا يتناسب مع قانون بويل .

2- من النقطة $(B-C)$ يبدأ الغاز بالتحول إلى الحالة السائلة . يكون في حالة مزيج من الغاز والسائل .

3- بعد النقطة (C) يتحول الغاز إلى سائل .

4- كلما زادت درجة الحرارة تقل المسافة بين $(B-C)$. حتى نصل إلى درجة الحرارة $31C^0$ عندها تلتقي عند النقطة D ويتحول الغاز إلى سائل ولذلك سميت بالدرجة الحرجة .

5- عند درجة حرارة أعلى من الدرجة الحرجة لا يتحول الغاز إلى سائل .

نستنتج أنه يمكن إسالة غاز CO_2 عند درجة حرارة أقل من $31C^0$ بزيادة الضغط . ولكن لا يمكن إسالة غاز CO_2 عند درجة حرارة أعلى من $31C^0$ مهما زاد الضغط .

أهمية هذا التطبيق تكمن في :

- ✓ سهولة استخدامه في أشكال صيدلانية كالحلالات الهوائية *Aerosols*
- ✓ أدوية ، بخاخات ربو ، موسع قصبات ، ويستخدم لضغط أحجام كبيرة من الغازات بعبوات الاستخدام الطبي .
- ✓ تأثيره موضعي مباشر : المادة الدوائية لا تمر خلال الكبد وبالتالي يتم تجنب الاستقلاب الكبدي .
- ✓ مثال : كما في حالة الربو نستخدم بخة صغيرة فيتم انتشار الدواء بسرعة والاسناخ الرئوية مما يؤدي إلى توسع القصبات الرئوية .

<u>المواد المستخدمة في البخاخات :</u>

- *Salbutamol* المادة الإسعافية لموسع القصبات .
- المخدرات الموضعية على شكل بخاخات (عند وضعها على الجلد تبرده وتؤدي إلى تخدير موضعي) .
- CO_2 في الإمبولات .

- الفحوم الهيدروجينية المفلورة .
- ملاحظة : يكون الضغط داخل العبوة فقط من $(1 \to 6)atm$ ، إذا كان أكثر من ذلك يؤدي إلى انفجار العبوة .

غازات الدم

- **الأوكسجين** : O_2 القيمة الطبيعية لضغط O_2 الجزئي المنحل في بلازما الدم هي : $P_{O_2} = 80mmH.g$
- **ثنائي أوكسيد الكربون** : CO_2 القيمة الطبيعية لضغط CO_2 الجزئي المنحل في بلازما الدم هي : $P_{CO_2} = 25 \to 40mmH.g$
- وهذه القيم ترتبط بعاملين هما :
- الفعالية الاستقلابية والحيوية للجسم **(عامل داخلي)** : إذا كان الجسم نشيط وحيوي تكون القيم أقرب للطبيعي ، بينما إذا كان الجسم كسول تخف هذه القيم ، وأيضاً عند الشباب تكون أعلى من الشيوخ .
- البيئة المحيطة**(عامل خارجي)** : إذا كان الجو يحوي نسبة اكسجين عالية (تكون القيم في حدودها الدنيا).

↓ CO_2
تهوية سيئة

مثال : إنسان طبيعي قسنا له قيم P_{O_2} مرة عند سطح البحر ومرة أخرى عند قمة جبل فبأي حالة ستكون قيم P_{O_2} أدنى ؟

عند قمة الجبل ستكون قيم P_{O_2} أدنى لأنه كلما ارتفعنا عن سطح البحر ستقل كمية الأوكسجين الموجودة في الجو مما يؤدي إلى انخفاض الضغط الجزئي للأوكسجين .

ملاحظة :

قيم P_{O_2} وقيم P_{CO_2} تدل على التهوية الرئوية وتصفية الرئتين .

- ✓ إذا كانت التهوية الرئوية جيدة والرئتين تعمل بشكل جيد تكون قيمة P_{CO_2} منخفضة .
- ✓ إذا كانت التهوية الرئوية سيئة والرئتين مريضة تكون قيمة P_{CO_2} مرتفعة .
- ✓ لذلك يطلب تحليل P_{CO_2} عند حصول مشاكل تنفسية .

ملاحظات :

- عند الدرجة $-273C^\circ$ تتوقف جزيئات الغاز عن الحركة ويصبح حجم الغاز مساوياً للصفر .
- يسمى مقياس الحرارة الذي له قيمة صفر عند درجة الصفر المطلق بمقياس حرارة مطلق وهناك مقياس واحد يطابق هذا الوصف وهو مقياس كلفن حيث : $0K = -273C^\circ$



مسائل الفصل الأول

1- أي من المتغيرات الأربعة الأساسية (P, V, T, n) التي تدرس الصفات الفيزيائية للغازات يجب افتراضها ثابتة في كل من القوانين التالية:

آ- قانون بويل؟ ب- قانون شارل؟ ج- قانون دالتون؟

د- قانون غي- لوساك؟ هـ- قانون آفوكادرو؟

2- تبلغ كثافة بخار حمض الخل $(3.15g/L)$ عند درجة غليانه النظامية $(118C°)$. إذا فرضنا أن البخار يسلك سلوك الغازات المثالية، فما الكتلة المولية لحمض الخل؟ قارن بين هذه القيمة وتلك المحسوبة نظرياً من الصيغة CH_3COOH ؟ **الجواب:** $(M = 100.99 \text{ gr/mole})$

3- يبلغ الضغط عند سطح البحر 755mmHg، حيث يشغل غاز ما داخل بالون مطاطي حجماً قدره $2m^3$. ما الحجم الذي سيتمدد إليه البالون عندما يصعد إلى ارتفاع يكون الضغط عنده:

آ- P_2=100mm- Hg ب- P_3=10mmHg

4- ما هو الضغط المطبق على $1mole$ من غاز CO_2 في درجة حرارة الغرفة حتى يصبح حجمه $0.5L$ ، $R = 0.082atm.l/mole.k$



علم الحركية الكيميائية

لمعرفة عمر المركب الكيميائي

يعد علم الحركية الكيميائية من أهم الأبحاث الكيمياء الفيزيائية الصيدلانية الذي يعطينا الإجابة عن السؤال "كيف تحدث التفاعلات الكيميائية؟!"

- وسوف نتعرف في هذا البحث عن عدة **مفاهيم رئيسية** من أهمها:

1. **مفهوم سرعة التفاعل.**
2. **مفهوم رتبة التفاعل**: دراسة كل رتبة من رتب التفاعل مع قوانينها وتطبيقاتها.
3. **العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل.**
4. **التخربات** الكيميائية التي تحدث بالأدوية.
5. طرق **الوقاية** من الأكسدة والحلمهة (بالتخزين والتصنيع)

أهمية علم الحركية الكيميائية في مجال الصيدلة

- نحتاج علم الحركية منذ البدء **بعملية تحضير الدواء وإجراء التفاعلات اللازمة لتصنيع المادة الأولية** كي نعلم آلية التفاعل وسرعته والعوامل المؤثرة في سرعته، فيصبح بإمكاننا التدخل في أي مرحلة لتسريعه، مثال:

  إذا كان التفاعل <u>بنَاء</u> ← نقوم **بتسريعه**.

  إذا كان التفاعل <u>تخريب</u> ← نقوم **بتثبيطه**.

- كي نحصل على المادة الدوائية بوفرة مما يزيد الإنتاج.

أهمية علم الحركية الكيميائية في مجال الصيدلة

- بعد الحصول على المادة الدوائية تأتي مرحلة وضعها في المستحضر الصيدلاني المناسب مما يتوجب علينا معرفة **شروط الثبات المثلى** لهذه المادة ضمن هذا المستحضر كي لا تتفكك، مثل: الـ pH, المحل المناسب، التركيز المناسب من المادة ... إلخ
- ثم بعد تحضير المادة الدوائية ووضعها في الشكل الصيدلاني المناسب تأتي مرحلة **وضع هذا الدواء على الرف، فمن مهامنا كصيادلة معرفة تاريخ صلاحية الدواء** (عمر الدواء على الرف shelf life، العمر النصفي)، معرفة العوامل الخارجية المؤثرة على تخرب الدواء (الحرارة، الرطوبة، الضوء ..إلخ) حتى نعلم **كيفية حفظه وتخزينه**.
- ولمعرفة **عمر الدواء على الرف** (تاريخ صلاحيته) يجب **معرفة الزمن اللازم لتخربه وآلية التخرب**، **ولتعيين هذا الزمن يلزم معرفة رتبة التفاعل الحاصل،**
- **فلكل رتبة من الرتب قوانين خاصة لا يمكن تطبيقها على سواها**

سرعة التفاعل Rate of Reaction

- من أهم الصفات التي تميز تفاعل عن آخر هي سرعة التفاعل فمثلاً تفاعل انفجار الديناميت سريع جداً على عكس تفاعل تشكل الصدأ على الحديد والذي هو بطيء جداً.
- ليكن لدينا التفاعل:

$$A + B \rightarrow C + D$$

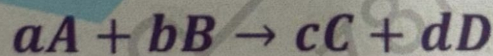
تكون **سرعة هذا التفاعل عبارة عن تناقص تراكيز المواد المتفاعلة أو تزايد تراكيز المواد الناتجة خلال واحدة الزمن.**

- نستطيع القول أن السرعة هي عدد الجزيئات الغرامية التي **تنقص من A أو B أو عدد الجزيئات التي تزيد عند C و D خلال واحدة الزمن**

$$V = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{+d[C]}{dt} = \frac{+d[D]}{dt}$$

- حيث ± تدل على زيادة أو نقصان.

- **أما حسب قانون فعل الكتلة mass law action فإن سرعة أي تفاعل تتناسب مع تركيز المواد المتفاعلة مرفوعاً كل منها إلى قوة تعادل عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل**



$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$
$$V = K[A]^a.[B]^b$$

- **حيث K ثابتة سرعة التفاعل Rate Constant وهي نوعية في حال كانت شروط التفاعل ثابتة ونسميها ،**

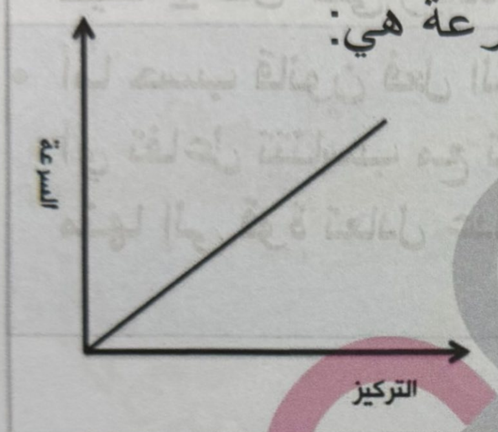
Specific Rate Constant تتغير بتغير الشروط مثل (المحل ودرجة الحرارة والتراكيز)

Order of Reaction رتب التفاعل

- من القانون السابق (قانون فعل الكتلة) إذا رسمنا الخط البياني لتغيرات السرعة بتغير التراكيز الداخلة في التفاعل نجد أنها علاقة خطية ،وجميع المواد التي تشكل خطية المستقيم يكون لها علاقة برتبة التفاعل.

في التفاعل السابق كانت عبارة السرعة هي:

$$V = K[A]^a.[B]^b$$



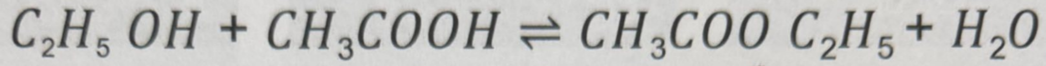
نقول أن التفاعل من الرتبة a بالنسبة للمادة المتفاعلة A، ومن الرتبة b بالنسبة ل B، ومن الرتبة a+b بالنسبة للتفاعل ككل

$$V = K[A]^a.[B]^b$$

- و تسمى a و b الأمثال المولية أو الستوكيومترية (النسبة المولية)
- [A] التركيز المولي للمادة A

مثال

- **تفاعل الايتانول مع حمض الخل لينتج خلات الايتيل:**



$$C_2H_5\,OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO\,C_2H_5 + H_2O$$

وتكون السرعة [حمض الخل] [الإيتانول] v=K

$$v = k[CH_3COOH].\,[C_2H_5OH]$$

فتكون عبارة السرعة هي :

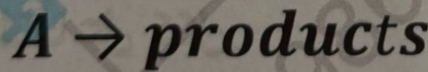
$$\frac{-d[CH3COOH]}{dt} = \frac{-d[C2H5OH]}{dt} = \frac{+d[CH_3\,COO\,C_2H_5]}{dt}$$

- **نرى أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لحمض الخل ومن الرتبة الأولى بالنسبة للايتانول ومن الرتبة الثانية بالنسبة للتفاعل ككل.**
- المثال السابق مثال بسيط، حيث لا يمكننا في كل التفاعلات تحديد الرتبة مباشرة ولتحديدها سنتعرف على قوانين رتب التفاعل

تفاعلات الرتبة الصفر	تفاعلات الرتبة الأولى	تفاعلات الرتبة صفر الكاذبة
• أن سرعتها ثابتة • وليس لها علاقة بتراكيز المواد المتفاعلة، • وهي الرتبة الوحيدة التي تتفرد بهذه الميزات • السرعة ثابتة مهما كان التركيز $K = V$	• هو التفاعل الذي تتعلق سرعته مباشرة مع تركيز مادة واحدة فقط من المواد المتفاعلة • أن المواد الأخرى لا تؤثر على السرعة مهما تغير تركيزها. • V=k[A]	• تطبق قوانينها على المعلقات فقط • $V = K_{app}$

تفاعلات الرتبة الصفر Zero Order Reaction

- أهم ما يميز هذه التفاعلات أن سرعتها **ثابتة** وليس لها **علاقة بتراكيز المواد المتفاعلة**، وهي الرتبة الوحيدة التي تتفرد بهذه الميزات



$A \rightarrow products$

- السرعة ثابتة مهما كان التركيز $K = V$

$$-\frac{d[A]}{dt} = K$$

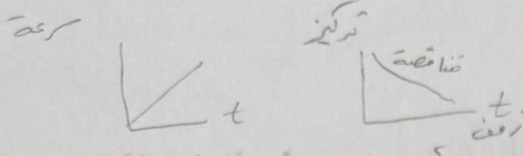
$$d[A] = -Kdt$$

نجري:

$$\int_{A0}^{A} d[A] = -K \int_{0}^{t} dt$$

$$A - A_0 = -Kt$$

التركيز المتبقي ← ما التركيز البدائي ← ثابت سرعة التفاعل ← زمن التفاعل



- نتخلص من إشارة السالب:

$$A_0 - A = +Kt$$

- حيث:

A_0 التركيز الابتدائي A التركيز المتبقي بلحظة معينة t.
K ثابتة سرعة التفاعل النوعية t الزمن المتبقي للتفاعل.

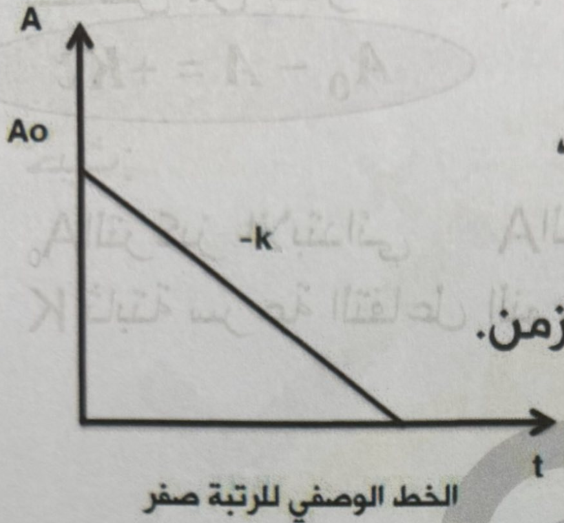
- يمكّننا القانون السابق من إيجاد قيمة **K حسابياً**، أما لحسابها **بيانياً** نرى أن المعادلة السابقة يمكن كتابتها بالشكل:

$$A = A_0 - Kt$$

- **وهي معادلة مستقيم بين A و t لا يمر بالمبدأ إلا إذا كانت $A_0=0$ ويمر بالنقطة A_0 وميله يساوي $= -K$**
- **الخط المستقيم يدل على تغيرات التركيز المتبقي بتغير الزمن**

- تذكرة:الميل

$$\frac{\Delta y}{\Delta x}$$



حساب نصف العمر للمادة

- **نصف العمر: هو الزمن اللازم لإنهاء نصف التفاعل.**
- **أو هو الزمن اللازم لتفاعل 50%من المادة المتفاعلة**

- وجد العلماء أن حساب الزمن اللازم لانتهاء التفاعل يكون بلا معنى بسبب الاضطرار أحياناً للانتظار سنين طويلة حتى ينتهي التفاعل (بعض التفاعلات بطيئة جداً) لذا أصبحوا يحسبون الأعمار الجزئية مثل العمر على الرف، ونصف العمر وهو الزمن اللازم لتفاعل 50%من المادة المتفاعلة أو بمعنى آخر الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل.

- يتم **حساب نصف العمر** من القانون التالي:

$$A_0 - A = +Kt_{\frac{1}{2}}$$

- وفي منتصف التفاعل يكون التركيز المتبقي يساوي نصف التركيز البدئي:

المتبقي $A = \frac{[A_0]}{2}$ البدائي

$$A_0 - \frac{A_0}{2} = k.t_{\frac{1}{2}}$$

الرتبة صفر

$$t_{1/2} = \frac{A_0}{2k}$$

- حيث العلاقة بين A_0 و$t_{1/2}$ **علاقة طردية** ، أي أن:
عمر النصف في الرتبة صفر يتعلق بالتركيز البدئي
- مثال: تركيز شراب أطفال بدئي 1000 mg/5ml

1000 mg/5ml	
500 mg/5ml	t 1\2 أشهر 6
250 mg/5ml	t 1\2 أشهر 3
125 mg/5ml	t 1\2 أشهر 1.5

ملاحظة: بما أن تناقص التركيز مع الزمن حظي فإن التفاعل منتهي

استنتاج واحدة k في تفاعلات الرتبة صفر

$$-d[A] = K.dt$$

$$k = \frac{-d[A]}{dt}$$

$$k = \frac{mol/L}{sec}$$

واحدة k هي $mol.l^{-1}.s^{-1}$

ملاحظة هامة

- واحدة k والتي تساوي $mol.l^{-1}.s^{-1}$ ليست ثابتة دائماً. أي أن واحدة التركيز ممكن أن تكون (mg/100ml), وكذلك بالنسبة لواحدة الزمن ممكن أن تكون (بالثانية، ساعة، شهر، يوم، سنة...)
- **في مسائل الحركية لا نحوّل ولا نغيّر الواحدات نهائياً، بل** نستخدمها كما هي معطاة.

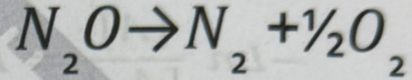
مثال: واحدة k في المثال السابق (شراب الأطفال):

$K= 0.01mg.5ml^{-1}$.شهر$^{-1}$

أهم تفاعلات الرتبة صفر

- **أغلب التفاعلات التي تجري على سطوح الأجسام الصلبة هي تفاعلات من الرتبة صفر.**

مثل: تفكك N_2O على مسحوق من الذهب ليعطي الأوكسجين والنتروجين.



$$N_2O \rightarrow N_2 + ½O_2$$

تفاعلات الرتبة الأولى First Order Reaction

- **هو التفاعل الذي تتعلق سرعته مباشرة مع تركيز مادة واحدة فقط من المواد المتفاعلة**
- **أي أن المواد الأخرى لا تؤثر على السرعة مهما تغير تركيزها.**

$$A + B \rightarrow products$$

- فمثلا إذا أردنا **زيادة سرعة التفاعل** نزيد **تركيز المادة A** **حيث** أنه مهما زدنا تركيز المادة B لا تتأثر السرعة، (أي أن التفاعل من الرتبة صفر بالنسبة لـ B.)

$$V = K[A]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]$$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = Kdt$$

$$-\int_{A_0}^{A} \frac{d[A]}{[A]} = K.\int_{0}^{t} dt$$

$$-Ln\,\frac{[A]}{[A_0]} = Kt$$

لإلغاء إشارة الناقص نقلب الكسر:

$$Ln\,\frac{[A_0]}{[A]} = Kt$$

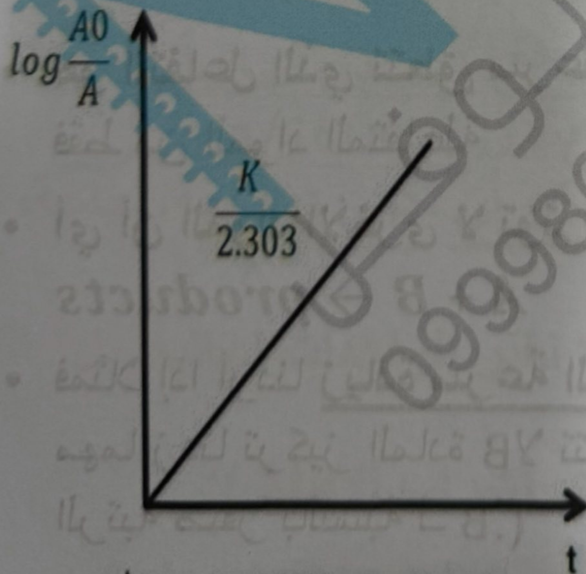
$$\rightarrow \log\frac{A0}{A} = \frac{kt}{2.303}$$

- نستطيع من هذا القانون **إيجاد قيمة k حسابياً، ولحساب K بيانياً:** هذه المعادلة:

$$\log\frac{A_0}{A} = \frac{kt}{2.303}$$

هي **معادلة مستقيم يمر من المبدأ، وميله** $\frac{kt}{2.303}$

- وهي تعبر عن العلاقة بين t و $\log\frac{A_0}{A}$.



الخط الوصفي لتفاعلات الرتبة الأولى

حساب عمر النصف

انطلاقاً من القانون $Ln\frac{[A_0]}{[A]} = Kt$ حيث $A = \frac{A0}{2}$

$$\rightarrow Kt_{1/2} = ln2 \rightarrow t_{1/2} = \frac{ln2}{k} Ln\frac{A0}{A0/2} = Kt_{1/2}$$

$$\rightarrow t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \text{constant}$$

حفظ رتبة أولى

- ما هي المرتبة التي تتعلق فيها عمر النصف بتركيز المادة البدائية ؟ المرتبة صفر
- التي لا تتعلق فيها عمر النصف بتركيز المادة البدائية ؟ المرتبة الأولى

بالسرعة العكس

- السرعة في الرتبة صفر لا تتعلق بتركيز المواد المتفاعلة
- السرعة في الرتبة الأولى تتعلق بتركيز مادة واحدة فقط من المواد المتفاعلة

$[A]^0$ $K[A]^1$

- **أهم ما يميز تفاعلات الرتبة الأولى أن نصف العمر ثابت، وليس له علاقة بالتركيز البدئي**

مثال: تركيز شراب أطفال بدئي :1000 mg/5ml

1000 mg/5ml	
500 mg/5ml	t 1\2 6 أشهر
250 mg/5ml	t 1\2 6أشهر
125 mg/5ml	t 1\2 6 أشهر

- دائماً عندما نتحدث عن أي عنصر في الطبيعة ونذكر أن له عمر نصف ثابت يكون تفكك هذا العنصر من الرتبة الأولى، ومن العناصر المعروفة أن **لها عمر نصف ثابت هي العناصر المشعة وواحدة النشاط الاشعاعي هي الكوري.**

تفكك عنصر مشع ↔ تفاعل من الرتبة الأولى.

استنتاج واحدة k في تفاعلات الرتبة الأولى

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow k = \frac{d[A]}{[A].t} \rightarrow k = \frac{mol/l}{\frac{mol}{l}.s}$$

← **واحدة k لتفاعلات الرتبة الأولى هي مقلوب الزمن** ($min^{-1}, day^{-1} sec^{-1}$).

تطبيق

- يحوي محلول دوائي $500ml\ /\ Iu$ عند التحضير ، تم تحليله بعد **40** يوم، فوجد أنه يتبقى $300ml\ /\ Iu$ فإذا افترضنا أن التخرب من الرتبة الأولى ففي أي وقت سوف يتخرب نصف التركيز الأساسي (احسب عمر النصف).

$[A_0]$ ، $[A]$ ، t

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$\log \frac{[A_0]}{[A]} = \frac{kt}{2.303}$$

$$\log \frac{500}{300} = \frac{k \times 40}{2.303}$$

$$k = 0.01277$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{0.012} = 54.2\ day^{-1}$$

- احسب عمر النصف، علماً بأن التفاعل من الرتبة الأولى .. أو احسب عمر النصف، علماً بأن
$k = 0.001s^{-1}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{0.001} = 693\ (S)$$

تناقص تركيز تفاعل الرتبة صفر هو تناقص خطي وهو تفاعل منتهي.

أما تناقص تركيز تفاعل الرتبة الأولى هو تناقص لوغاريتمي والتفاعل قد ينتهي وقد لا ينتهي (أي يحتاج إلى وقت طويل جداً)

	تفاعلات الرتبة صفر	تفاعلات الرتبة الأولى
علاقة السرعة التركيز	السرعة ثابتة مهما كان التركيز ولا علاقة لها بتراكيز المواد المتفاعلة	تتناسب السرعة مع تركيز مادة واحدة فقط من المواد المتفاعلة
السرعة =	v=ثابتةK	V=k[A]
حساب kحسابياً	A_0-A=K.t	$\log\frac{A_o}{A}=\frac{kt}{2.303}$
حساب kبيانياً	من الخط البياني الذي يمثل تغيرات التركيز المتبقي بدلالة الزمن ولا يمر من المبدأ ميله −k	من الخط البياني الذي يمثل العلاقة بين t و $\log A_0/A$ ويمر من المبدأ ميله $\frac{kt}{2.303}$
العمر النصفي	نصف العمر يتناسب طرداً مع التركيز البدئي $t_{1/2}=\frac{A_0}{2K}$	نصف العمر ثابت وليس له علاقة بالتركيز $t_{1/2}=\frac{0.693}{K}$
واحدة K	K= mol.$l^{-1}sec^{-1}$	$k = sec^{-1}$

Pseudo Zero Order Reaction الرتبة صفر الكاذبة

- **تطبق قوانينها على المعلقات فقط** وهي نفسها **قوانين الرتبة صفر.**
- نلجأ إلى صنع المعلقات في **حال كانت المادة:**

✓ذات انحلالية ضعيفة.

✓تتخرب بسرعة عند الانحلال (عند تعليقها نخفف من تخربها أي نزيد الثباتية).

- **في المعلقات يتخرب الجزء المنحل من المادة بتفاعل من الرتبة الأولى، وينحل جزء من المادة المعلقة ليعوض الجزء الذي تخرب من المادة، وكأن تركيز المادة المنحلة أصبح ثابتاً (كمية المادة المنحلة تبقى ثابتة بالرغم من تفككها وتخربها مع الزمن وذلك لأن المادة المعلقة في المحلول تعمل عمل خزان أو مستودع مسؤول عن الثبات بالتركيز).**

- لدينا في تفاعلات الرتبة الأولى $[K]A$= السرعة
- وبما أن التركيز أصبح ثابتاً ← $[K]A$ =ثابت

وتسمى Kapp الظاهرية Apparent أو تدعى K_0

وبالتالي:

$K_{app} = k[A]$

$$V = K_{app}$$

لذلك نطبق عليها قوانين تفاعلات الرتبة صفر.

- **التخرب الذي يحصل داخلياً يكون في الحركية من الرتبة الأولى ولكن بما أن المادة A تتعوض بشكل دائم فهي ثابتة ومنه السرعة ثابتة فالتفاعل يسلك سلوك الرتبة صفر فنسميها الرتبة صفر الكاذبة.**

لحساب K_{app} نطبق القانون:

$$K_{app} = k[A]$$

حيث: K ثابتة السرعة لتفاعل الرتبة الأولى.

[A] تركيز المادة المنحلة التي تتخرب.

وبالتالي هي تفاعلات من الرتبة صفر ولكن عملياً هي تفاعلات من الرتبة الأولى

معلق عرضية صفر كاذبة

[A_0] التركيز

في وصفة لتحضير الأسبرين السائل تركيزه $6.5g/100ml$ علماً أن انحلال الأسبرين بالدرجة 25°C هي $0.33g/100ml$ ،وثابتة سرعة تخربه من الرتبة الأولى

$$K_1 = 4.5 \times 10^{-6} sec^{-1}$$

والمطلوب:

[A] المتبقي = [A_0] - المنحل

[A] = 5.6 - 0.33 = 6.17 g/100ml

1. احسب ثابتة سرعة التفاعل من الرتبة صفر K_{app} واحسب العمر النصفي لهذا المستحضر.
2. حدد عمر السائل المعلق الموصوف عندما يتخرب منه 10% ويتبقى 90% من التركيز البدئي (shelf life) في الدرجة 25°C .

① [A] = 5.6 - 0.33 = 6.17 g/100ml

$K_{app} = k[A]$

$K_{app} = 4.5 \times 10^{-6} \times 6.17 = 2.77 \times 10^{-5}$

② $t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A_0]}{2K_{app}} = \frac{6.5}{2 \times 2.77 \times 10^{-5}} = 117328.52$ (s)

② $[A_0] - [A] = K_{app} t$

$t = 23465.704$ (s)

$[A_0] \leftarrow 100$

$[A] \leftarrow 90$

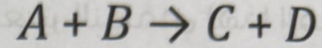
$[A] = \frac{90}{100} [A_0]$

$[A] = 0.9 [A_0]$

$[A] = 0.9 \times 6.5 = 5.85 g/100ml$

Second Order تفاعلات الرتبة الثانية Reaction

- **هي التفاعلات التي تتعلق سرعتها بتركيز مادتين من المواد المتفاعلة.**
- ليكن لدينا التفاعل التالي:



$$A + B \rightarrow C + D$$

نميز حالتين:

➢ $[B] \neq [A]$

$$V = K.[A].[B]$$

فتكون السرعة متعلقة بكل من A و B، وهذه الحالة قوانينها معقدة (لن ندرسها الآن).

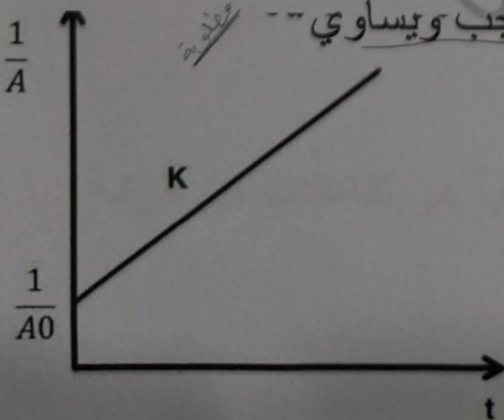
➢ $[B] = [A]$

$$V = K.[A]^2$$

- نستطيع من هذا القانون إيجاد قيمة k حسابياً، ولحساب K بيانياً فإن: هذه المعادلة

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{A0} = K.t$$

- $K.t+$ تعبر عن العلاقة الطردية بين مقلوب التركيز المتبقي $\frac{1}{A}$ والزمن .t
- وهي معادلة مستقيم لا يمر من المبدأ ميله موجب ويساوي k+ ويمر من مقلوب التركيز $\frac{1}{A}$



حساب نصف العمر

انطلاقاً من القانون $\frac{1}{A} - \frac{1}{A0} = K.t$ حيث $A = \frac{A_0}{2}$

$$\frac{1}{\frac{A_0}{2}} - \frac{1}{A_0} = Kt_{\frac{1}{2}} \rightarrow \frac{1}{A_0} = Kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A0]}$$

تتميز تفاعلات الرتبة الثانية بأن الزمن النصفي يتناسب عكساً مع التركيز البدئي

- **1000 mg/5ml**

1000 mg/5ml	
500 mg/5ml	t 1\2 6 اشهر
250 mg/5ml	t 1\2 12 اشهر
125 mg/5ml	t 1\2 24 اشهر

- كلما نقص التركيز يصبح نصف العمر أطول .. أي أن التفاعل يصبح بطيء جداً.

استنتاج واحدة k في تفاعلات الرتبة الثانية

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2 \rightarrow k = \frac{-d[A]}{[A]^2 dt} = \frac{mol/l}{[\frac{mol}{l}]^2 . sec}$$

$$\rightarrow k = l.mol^{-1}.sec^{-1}$$

$$\frac{mol/L}{(\frac{mol}{L})^2 \times sec} = \frac{1}{\frac{mol}{L} \times sec} = \frac{L}{mol.Sec}$$

$L.mol^{-1}.Sec^{-1}$

مثال

الرتبة الثانية

- يتفاعل دي ايتيل اسيتات $C2H5 - COO - C2H5$ مع هيدروكسيد البوتاسيوم KOH، بدأنا التفاعل
- بتركيز 0.05 mol/l لكلا المادتين المتفاعلين، ينقص تركيز هيدروكسيد البوتاسيوم بمقدار 0.0088 mol/l خلال فترة 35 دقيقة

المطلوب:

1) احسب K ثابتة السرعة النوعية
2) احسب عمر النصف للتفاعل $t_{1/2}$

① $[A_0] = 0.05\ mol/L$ المتفاعل $= 0.0088\ mol/L$

$[A] =$ الباقي $-$ المتفاعل

$[A] = 0.05 - 0.0088 = 0.0412\ mol/L$

$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = kt$

$\frac{1}{0.0412} - \frac{1}{0.05} = k(35)$

$24.27 - 20 = 35k \Rightarrow 4.27 = 35k$

$k = \frac{4.27}{35} = 0.122\ l.mol^{-1}.min^{-1}$

② $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A_0]} = \frac{1}{0.122 \times 0.05} = \frac{1}{0.0061} = 163.93\ min$

مناقشة رتب التفاعل بيانياً

المحور العامودي يعبّر عن السرعة والمحور الأفقي يعبّر عن التركيز

الحل:

1. **نرسم الخط الذي يعبر عن تفاعل الرتبة صفر:**

السرعة تبقى ثابتة ولا يوجد تناقص للسرعة كلما ازداد التركيز.

2. **علاقة السرعة بالتركيز في تفاعلات الرتبة الأولى :**

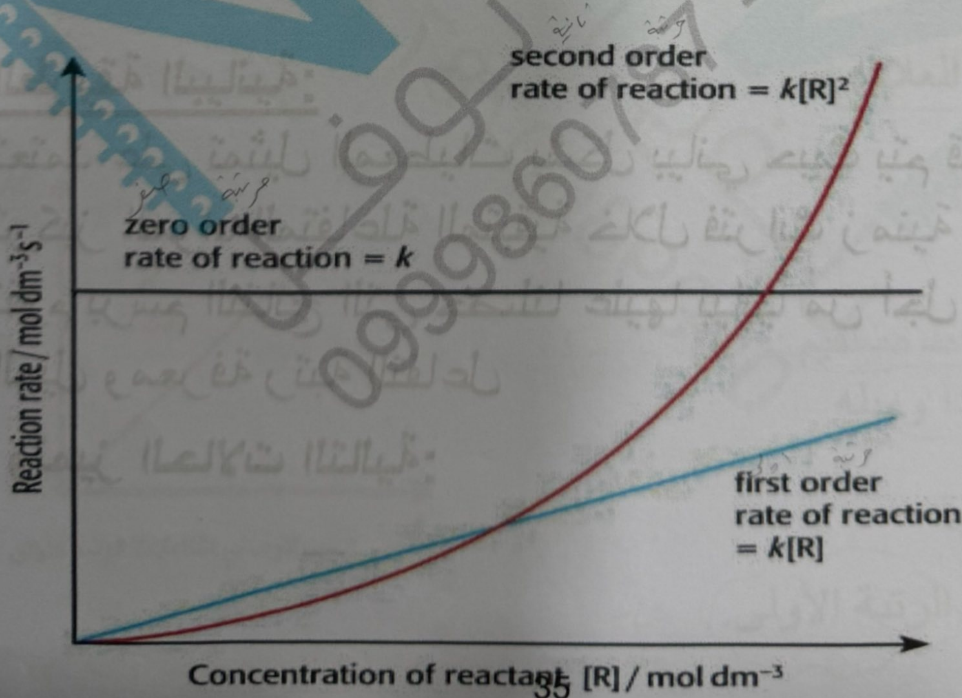
علاقة طردية (كلما زاد التركيز مرة تزداد السرعة مرّة أيضاً، ازداد التركيز مرتين تزداد السرعة مرتين أيضاً...وهكذا). وهي عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ.

3. **في تفاعلات الرتبة الثانية:**

كلما زاد التركيز مرّة تزداد السرعة مرتين (مربع السرعة،) وإذا ازداد التركيز 3مرات فإن السرعة تزداد 9مرات..

ازداد التركيز مرتين تزداد السرعة 4مرات.. وهكذا (الضعف يعني ×2) وهو يختلف عن التربيع أي لا نقول عن السرعة في تفاعلات الرتبة الثانية أنها تزداد للضعف كلما ازداد التركيز مرة بل يكون تزايدها عبارة عن المربع

يكون المخطط كالتالي



طرق تعيين رتبة التفاعل

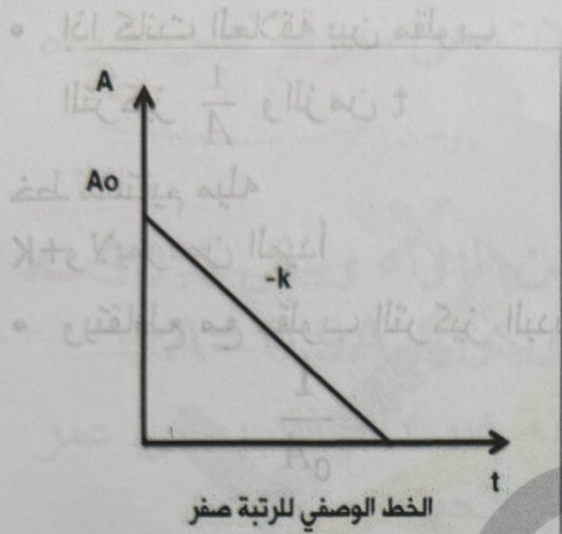
- **طريقة الإضافة:**
نجري التفاعل ونقوم بحساب التركيز المتبقي من المادة A خلال فواصل زمنية محددة t
- وبعد الحصول على المعلومات الثلاثة (A و A_0 و t) نقوم بتطبيق قوانين الرتب الثلاث (صفر – الأولى– الثانية) عليها
- وعندما نجد القانون الذي تكون فيه k ثابتة في شروط التجربة (خلال الفواصل الزمنية التي أجرينا التجربة عليها) يكون التفاعل من الرتبة الموافقة لهذا القانون
- ملاحظة: الفاصل الزمني حسب سرعة التفاعل فقد يكون دقائق، أيام، أو شهور.

- **الطريقة البيانية:**
تعتمد على تمثيل المعطيات بشكل بياني حيث يتم قياس تركيز المواد المتفاعلة المتبقية خلال فترات زمنية محددة ثم نقوم برسم النتائج التي حصلنا عليها بيانياً من أجل حساب الميل ومعرفة رتبة التفاعل
- **ونميز الحالات التالية:**

الحالة الأولى

- إذا كانت العلاقة بين الزمن t والتركيز A خط مستقيم لايمر من المبدأ ميله ثابت ،
- -K فالتفاعل من الرتبة صفر

متناقص
ميله سالب



الخط الوصفي للرتبة صفر

الحالة الثانية

- إذا كانت العلاقة بين

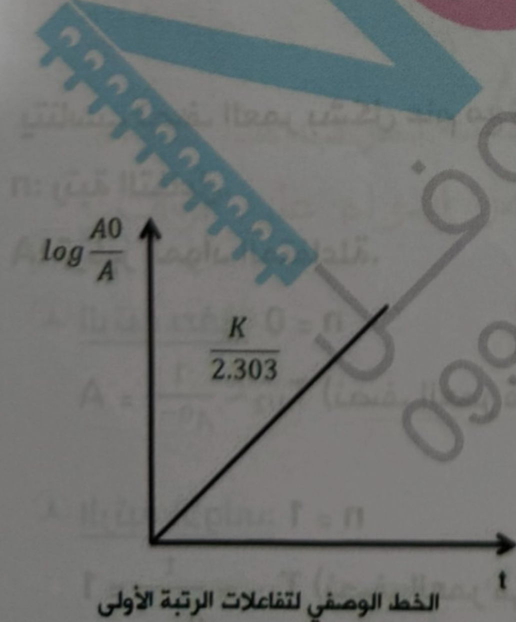
$$\text{Log}\ \frac{A_0}{A}$$

(والزمن t خط مستقيم يمر من المبدأ وميله

$$\frac{K}{2.303}$$

فالتفاعل من الرتبة الأولى.

متزايد
ميله موجب



الخط الوصفي لتفاعلات الرتبة الأولى

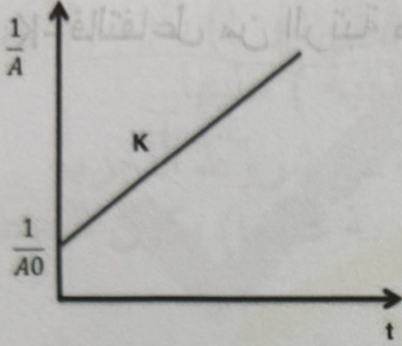
الحالة الثالثة

- إذا كانت العلاقة بين مقلوب التركيز $\frac{1}{A}$ والزمن t

خط مستقيم ميله
K+ولايمر من المبدأ

- ويتقاطع مع مقلوب التركيز البدئي

$$\frac{1}{_0A}$$



متزايد وميله موجب

فالتفاعل من الرتبة الثانية

طريقة نصف العمر

تحدد رتبة التفاعل حسب عمر النصف

يتناسب نصف العمر بشكل عام مع $\frac{1}{A^{n-1}}$ حيث :

n: رتبة التفاعل.

A: تركيز المواد المتفاعلة.

- الرتبة صفر: n = 0

$T_{1/2} \sim \frac{1}{A^{0-1}} = A$ (نصف العمر في الرتبة صفر يتناسب طرداً مع التركيز).

- الرتبة الأولى: n = 1

$T_{1/2} \sim \frac{1}{A^{1-1}} = 1$ (نصف العمر في الرتبة الأولى ثابت).

- الرتبة الثانية: n = 2

$T_{1/2} \sim \frac{1}{A^{2-1}} = \frac{1}{A}$ (نصف العمر في الرتبة الثانية يتناسب عكساً مع تركيز المادة الفعالة).

الثباتية وحساب عمر الدواء على الرف Shelf Life

- أهم غاية من معرفة رتب التفاعلات هي معرفة عمر الدواء على الرف (صلاحية الدواء).

<u>عمر الدواء على الرف:</u>

هو الزمن اللازم لتخرب 10% من الدواء ويبقى 90% منه بالشكل الفعال ويرمز له ب t_{90} ويكون $A = 0.9A_0$

- إلا إذا ذكر ضمن معطيات المسألة غير ذلك فقد يعطى عمر الدواء على الرف كمعلومة عن صلاحيته

تطبيق

- دواء بتركيز $A_0 = 1.2\ mg/ml$, ثابتة تخرب هذا الدواء $k = 0.03\ mg.ml^{-1}.h^{-1}$ احسب عمر الدواء على الرف t_{90}؟

الطرق المتبعة في دراسة الثبات المسرعة

رفع درجة الحرارة: وهي من أهم هذه الطرق حيث:

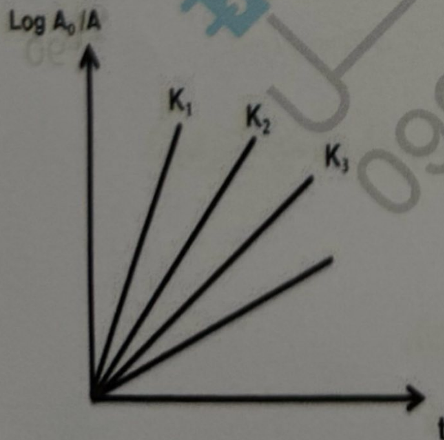
- يشترط أن يكون تخرب الدواء حرارياً فإذا كان الدواء لا يتأثر بالحرارة فالطريقة غير مجدية.

الرطوبة: تستخدم للأدوية التي تحتوي على روابط أسترية مثل الأسبيرين.. (حيث يتم وضع الأدوية في عبوات مفتوحة).

الضوء: تستخدم للأدوية التي تتخرب بالأكسدة، حيث توضع الأدوية في عبوات شفافة (تعريض الدواء لأشعة أو الضوء المصطنع.)

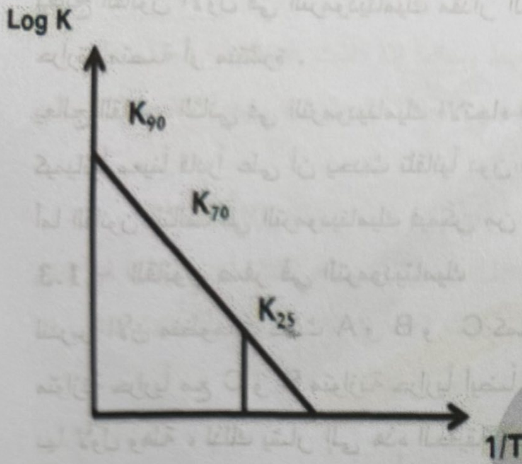
كان العالم أرينوس أول من قام بدراسة تخرّب الدواء بدرجات حرارة مرتفعة

- 1. أخذ مادة دوائية ورفع درجة حرارتها ل 90درجة ثم قام بمعايرتها بفواصل زمنية مختلفة وقام بحساب K ثم جعل درجة حرارتها 70درجة وعايرها وقام بحساب ... Kوهكذا.



2. ثم رسم مخطط يمثل العلاقة بين Log K ومقلوب درجة الحرارة المطلقة فنتج **خط مستقيم ويسمى هذا المخطط مخطط أرينوس.**

3. ومن مخطط أرينوس يمكن استنتاج K ثابت سرعة التفاعل في درجة الحرارة 25°C.



تطبيق

- كان التركيز الابتدائي لدواء 200 mg/ml [A₀] وثابتة السرعة النوعية الحاصلة من مخطط أرينوس وبالدرجة 25°C ،
- $k = 3 \times 10^{-5}\ hour^{-1}$، و حدود الصلاحية لهذا الدواء ، 150mg/ml [A] ما هو تاريخ الصلاحية الواجب تسجيله على العبوة؟

$\log \frac{A_0}{A} = \frac{kt}{2.303}$

$\log \frac{200}{150} = \frac{3\times10^{-5} t}{2.303}$

$0.125 = 1.3026\times10^{-5} t$

$t = 9586.66\ h$

$t = \frac{9586.66}{24} = 399.44\ day$

$\ln \frac{A_0}{A} = kt$

$\ln \frac{200}{150} = 3\times10^{-5} t$

$0.2876 = 3\times10^{-5} t$

$t = \frac{0.2876}{3\times10^{-5}} = 9586.66\ h$

$t = \frac{9586.66}{24} = 399.44\ day$

الفصل الثالث

الترموديناميك

يعتمد علم الترموديناميك على ثلاثة قوانين أساسية تسمى المبادئ الثلاثة في الترموديناميك ويمكن استنتاج كل الحالات الأخرى منها.

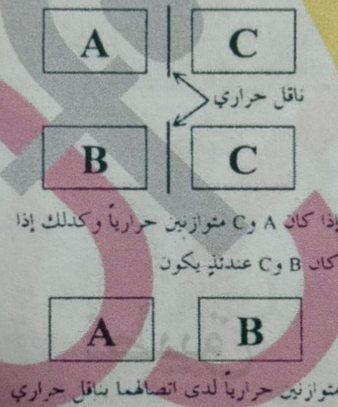
يعالج القانون الأول في الترموديناميك مقدار العمل الذي يمكن لعملية كيميائية أو فيزيائية القيام به وما يرافق ذلك من حرارة ممتصة أو منتشرة .

يعالج القانون الثاني في الترموديناميك الاتجاه الطبيعي (التلقائي) للعمليات ويجيب عن السؤال فيما إذا كان تفاعلاً كيميائياً معيناً قادراً على أن يحدث تلقائياً دون تدخل خارجي.

أما القانون الثالث في الترموديناميك فيمكّن من حساب ثوابت التوازن انطلاقاً من القياسات المسعرية وحدها .

1.3 – القانون صفر في الترموديناميك

لندرس الآن منظومات ثلاث A و B و C كما في الشكل (1.3) من المؤكد تجريبياً أنه عندما تكون المنظومة A متوازنة حرارياً مع C و B متوازنة حرارياً أيضاً مع C ، فإن A متوازنة حرارياً مع B، وليس الأمر بالبديهية التي يبدو بها لأول وهلة ، لذلك يشار إلى هذه الحقيقة التجريبية باسم القانون صفر في الترموديناميك.



الشكل (1.3)

2 . 3 – العمل Work

تعد القوة عادة كمية شعاعية لها جهة ولها مقدار، ومن الأمثلة الأخرى على المقادير الشعاعية: الانزياح والسرعة والتسارع وقوة الحقل الكهربائي. فالقوة تعرف على النحو: $\vec{F} = m\vec{a}$ (3.1)

حيث : F – القوة التي تكسب الكتلة m تسارعاً قدره a. أما العمل W فهو مقدار سلمي يعرف على النحو التالي:

$$W = \vec{F}.\vec{l} \quad (3.2)$$

F– يمثل شعاع القوة و l شعاع طول المسار، والنقطة تعني جداء سلمياً (أي أن الجداء هو حاصل ضرب مقدار أحد الشعاعين بمسقط الشعاع الثاني على اتجاه الأول) وإذا كان شعاع القوة الذي مقداره F يصنع زاوية θ مع شعاع الطول الذي مقداره l فإن العمل يساوي :

$$W = F.l\cos\theta \quad (3.3)$$

وواحدة العمل في الجملة الدولية SI هي الجول J $(1J = 1.N.m)$ ، ومقدار العمل التفاضلي δw الذي تقوم به قوة F تعمل عبر مسافة dl في اتجاه القوة هو $F.dl$ وبما أن الضغط P هو القوة المطبقة على واحدة السطح، فالقوة على مكبس، مساحة مقطعه المعامد لاتجاه الحركة هي A تساوي PA . وهكذا فإن المقدار التفاضلي للعمل الذي يقوم به

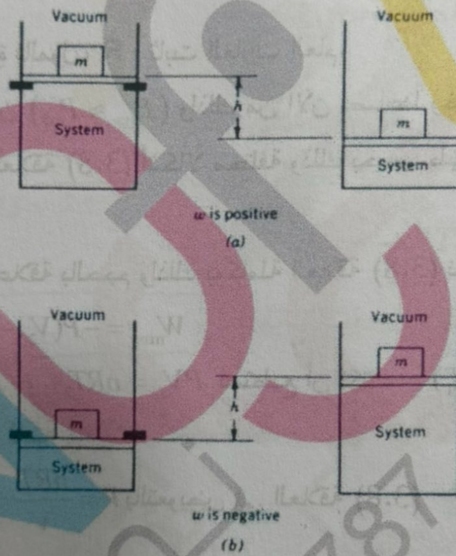
غاز متمدد يحرك المكبس مسافة dl هو $PAdl = \delta W$ ولكن $Adl = dV$ وهي تعادل زيادة حجم الغاز عندما تدفع مساحة المكبس A للأعلى مسافة dl بوساطة الغاز المحصور فإن تغير الحجم $Adl = dV$.

ويكون العمل W ، إما موجباً أو سالباً، ينفذ على المنظومة من قبل الوسط المحيط ، أو تنفذه المنظومة على الوسط المحيط . وقد اصطلح في المؤتمر الدولي للكيمياء العلمية والتطبيقية ، $IUPAC$,1960 (International of pure and applied chemistry) ، على تعريف العمل على النحو التالي:

يكون العمل موجباً عندما ينفذ على المنظومة المعني من قبل الوسط المحيط وسالباً إذا نفذت المنظومة العمل على الوسط المحيط شكل (2.3) . (وهناك اصطلاح مشابه لتعريف الحرارة q سيرد لاحقاً، فالحرارة q موجبة عندما تنتقل إلى المنظومة من المحيط، وسالبة إذا انتقلت بالعكس من المنظومة إلى المحيط).

ويعطى المقدار التفاضلي للعمل PV الواقع على منظومة بالعلاقة: $\delta W = -P_{ext} dV$ (3.4)

حيث : P_{ext} هو الضغط الخارجي أو الضغط المطبق، وغالباً ما يقاس العمل، للسهولة، برفع الكتل أو سقوطها في حقل الجاذبية الأرضية ، فالعمل اللازم لرفع كتلة m في حقل الجاذبية الأرضية، حيث التسارع g، هو mgh، حيث تمثل h المسافة التي ترفع إليها الكتلة m.



الشكل (2.3)

(a) العمل يقوم به المحيط على المنظومة. تنزع السدادتان في هذه الحالة وتضغط الجملة إلى حالة توازن جديدة.

(b) العمل تقوم به المنظومة على المحيط. إذ تتمدد المنظومة على المحيط ، إذ تتمدد المنظومة عند نزع السدادتين إلى حالة توازن جديدة.

فالعمل اللازم لرفع $(1kg)$ مسافة قدرها $(0.1m)$ هو :

$$w = mgh = (1kg)(9.870\,m/sec^2)(0.1m) = 0.9807\,Joul$$

ويحسب العمل الكلي W الذي تخضع له منظومة، عندما يكون هناك تغير محدد في الحجم، بجمع مقادير العمل اللامتناهية في الصغر الذي تعطيه المعادلة (3.4) : $W_{total} = \sum P_i \Delta V_i$ (3.5)

حيث P_i – الضغط الخارجي محصلة كل الأوزان على المكبس ، ΔV_i – تغير الحجم من أجل رفع وزنة واحدة .

من أجل عمليات متناهية في الصغر فإن المحصلة العامة للعمل يمكن أن تأخذ الشكل التكاملي:

$$W=-\int_{1}^{2} P_{ext}\,dV \quad (3.6)$$

3.3- عمل التمدد لغاز مثالي في مختلف العمليات

عادة ما يكون عمل التمدد في عدد كبير من الجمل التي تصادفنا في الترموديناميك هو الشكل الوحيد للعمل لذلك من المهم أن ندرس عمل التمدد لغاز مثالي في مختلف العمليات.

وجدنا أنه عندما تجري عملية تمدد لغاز أو انضغاطه في شروط قريبة من الحالة العكوسة فإن الضغط الخارجي يساوي تقريباً ضغط الغاز. وبالتعويض في العلاقة (3.4) :

$$\delta W=-P_{ext}\,dV \qquad (3.4)$$

ينتج :

$$\delta W=-P_{ext}.dV=-p_{sys}.dV \quad (3.7)$$

وفي هذه الحالة يكون عمل الغاز أعظم ما يمكن δW_{max}.

$$\delta W_{max}=-P.dV \qquad (3.8)$$

لمكاملة هذه العلاقة يجب معرفة العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه وفي هذه الحالة يمكن الاستفادة من معادلة الحالة للغازات المثالية : $P.V=nRT$

حيث:n- كمية الغاز المثالي مقدرة بالمول، R- ثابت الغازات العام.

وجدنا أنه في العملية العكوسة يكون ($P_{sys}\approx P_{ext}$) ولذلك من الآن فصاعداً وخلال دراستنا سنستخدم الرمز P للتعبير عن ضغط الجملة الغازية. تأخذ العلاقة (3.8) أشكالاً مختلفة وذلك بحسب طبيعة العملية التي تتم على الغاز المثالي.

3.3-1 العملية عند ضغط ثابت

في هذه العملية لا يكون للضغط علاقة بالحجم ولذلك بمكاملة العلاقة (3.8) نستطيع أن نكتب:

$$W_{max}=-P(V_2-V_1) \qquad (3.9)$$

←علاقة العمل عند ضغط ثابت

وبالاعتماد على أن $PV_1=nRT_1$ و $PV_2=nRT_2$ نستطيع أن نكتب: $W_{max}=-nR(T_2-T_1)$

3.3-2 العملية عند درجة حرارة ثابتة

من معادلة الحالة للغازات المثالية $P=\dfrac{nRT}{V}$ بالتعويض في العلاقة (3.8)

$$W_{max}=-nRT\int_1^2\frac{dV}{V}$$

$$W_{max}=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (3.10)$$

العمل عند درجة حرارة ثابتة بدلالة الحجم / بدلالة الضغط

وبحسب بويل يكون : $\dfrac{V_2}{V_1}=\dfrac{P_1}{P_2}$ بالتبديل في العلاقة (3.10) نجد :

$$W_{max}=-nRT\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad (3.\ 11)$$

3.3-3 العملية عند حجم ثابت

تتم مثل هذه العمليات في وعاء مغلق مثل المسعر، وبما أن الحجم ثابت فإن $\Delta V=o$ وبالتبديل في العلاقة (3.8)

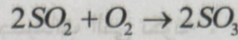
ينتج :

$$W_{max}=-\int_1^2 PdV=o \qquad (3.12)$$

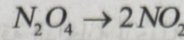
3.3-4 العملية عند ضغط ودرجة حرارة ثابتتين

تجري عملية تمدد وانضغاط المزيج الغازي في شروط تساوي درجة الحرارة والضغط عندما يتغير عدد مولات المزيج الغازي n ويحدث ذلك في الحالتين التاليتين:

1- نتيجة لتفاعل كيميائي مثلاً:



$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$



$$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$$

2- نتيجة تحول فيزيائي مثل عملية تبخر السوائل من العلاقة (3.8) وبعد المكاملة ينتج: $W = -P\Delta V$

وباستخدام معادلة الحالة للغازات المثالية نجد أن: $W = -\Delta nRT$ (3.13)

حيث: Δn - التغير الحاصل في عدد مولات الغاز نتيجة للتفاعل الكيميائي، ويمكن أن تكون هذه القيمة سالبة أو موجبة وذلك حسب عدد المولات الداخلة والناتجة عن التفاعل.

مثال (2.3):

احسب العمل الناتج عند تبخر 180 gr من الماء عند الضغط الجوي النظامي ودرجة الحرارة $100\,C^{\circ}$ مهملاً حجم الماء السائل مقارنة بحجم البخار وعلماً أن بخار الماء يسلك سلوك الغاز المثالي:

الحل:

$$W = -P(V_2 - V_1) = -PV_2 = -nRT$$

على فرض أن حجم السائل V_1 مهمل وبخار الماء يسلك سلوك الغاز المثالي.

$$n = \frac{180}{18} = 10\,mol$$

$$w = -10 \times 8.314 \times (237 + 100) = 31023.691\,j$$

مثال (3.3):

احسب العمل الأعظمي الناتج عند تمدد مولين من غاز مثالي تمدداً انعكاسياً من الحجم (2.241) إلى الحجم (22.41) وذلك عند درجة الحرارة 25C

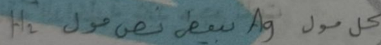
$$W = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -2 \times 8.314 \times 298 \ln\frac{22.4}{2.24}$$

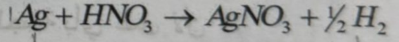
$$W = -11409.46\,j$$

مثال (4.3):

احسب العمل الناتج عند إذابة 540 gr من الفضة في حمض الآزوت عند الدرجة 25C وذلك عندما يجري التفاعل:

a) في وعاء مفتوح   b) في وعاء مغلق





$$Ag + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + \tfrac{1}{2}H_2$$

تدل معادلة التفاعل على أن تفاعل مول واحد من معدن الفضة يحرر نصف مول من غاز الهيدروجين:

$$n_{Ag} = \frac{540}{108} = 5\,mol \Rightarrow n_{H_2} = 2.5\,mol$$

$$W = -P\Delta V = -P.V = -nRT$$

$$W = -2.5 \times 8.314 \times 298 = -6194\,j$$

وهو العمل الذي تنجزه الجملة إذا كان الوعاء مفتوحاً. أما إذا كان الوعاء مغلقاً فالعمل عندئذ يساوي الصفر وذلك لأن حجم الجملة لا يمكن أن يزداد وبالتالي لا يمكن أن تنتج عملاً.

4.3- الطاقة الداخلية Internal energy

ان طاقة الجزيء هي: $E_{total} = E_{kin} + E_p + E_i$

$$E_{kin} = E_{tran} + E_{rot} + E_{vib}$$

E_p - الطاقة الكامنة وتتعلق بوضع الجزيء في حقل القوى الخارجي المحيط والتي تتناسب قيمتها مع شدة هذا الحقل.

E_i – الطاقة الذاتية الناجمة عن قوى التأثير المتبادلة بين الجسيمات التي تكونه .

إن مجموع أنواع الطاقة التي تختزنها الجملة كافة يسمى الطاقة الداخلية للجملة. ولا يمكن قياس الطاقة الداخلية بصورة مطلقة لأنه لا يمكن الوصول بالجملة إلى حالة تتوقف فيها كل الذرات والجزيئات عن كل أنواع الحركة ولذلك في الترموديناميك نستخدم تعبير الفرق في الطاقة الداخلية ΔU بين حالتين للجملة حالة ابتدائية U_1 وحالة نهائية U_2

أي: $\Delta U = U_2 - U_1$

القانون الأول في الترموديناميك :

الطاقة لا تفنى ولا تخلق بل يمكن فقط نقلها من مكان الى آخر أو تحويلها من شكل الى أخر ، بمعنى أن طاقة الجملة المعزولة عن محيطها تكون ثابته .

لنفرض أن عملاً لا متناهياً في الصفر δW قد طبق على الجملة فاكتسبت كمية من الحرارة لا متناهية في الصفر δq وازدادت طاقتها الداخلية بمقدار dU عندئذ نستطيع أن نكتب : $dU = \delta q + \delta W$ (3.13)

وهو الشكل التفاضلي للمبدأ الأول في الترموديناميك ، ومن أجل عملية محددة نكامل بين وضعين ابتدائي ونهائي

$$\int_1^2 du = \int_1^2 \delta q + \int_1^2 \delta W$$

$$\Delta U = q + W \quad (3.14)$$

أما إذا كانت عملية مغلقة فعندئذ بمكاملة العلاقة (3.13) ينتج:

$$\int_{cycle} dU = \int_{cycle} \delta q + \int_{cycle} \delta W = O$$

4.3-1 تغيرات الطاقة الداخلية في العمليات المختلفة

عندما لا تقوم الجملة بأي عمل سوى العمل الميكانيكي (عمل التمدد أو الانضغاط) وعندما يكون الضغط ثابتاً فإننا نستطيع أن نكتب الشكل التفاضلي للمبدأ الأول في الترموديناميك بالشكل: $dU = \delta q - PdV$

أو: $\Delta U = q - P\int_{V_1}^{V_2} dV$ (3.15)

4.3-2 تغير الطاقة الداخلية عند حجم ثابت

إذا جرت العملية الترموديناميكية في حجم ثابت (وعاء مغلق مثلاً) عندئذ لن تقوم الجملة بأي عمل لأن :

$$\delta W = PdV = 0$$

وعندئذ: $dU = \delta q_V$

أو : $\Delta U = q_V$ (3.16)

4.3-3 الطاقة الداخلية عند ضغط ثابت – الإنتالبية

لنفرض أن جملة ما اكتسبت تحت ضغط ثابت كمية من الحرارة q_p واستهلكت هذه الحرارة لإنتاج عمل وزيادة الطاقة الداخلية للجملة. عندئذ واعتماداً على العلاقة (3.15) يمكن أن نكتب :

$$q_p = \Delta U + P\int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$q_p = \Delta U + P\Delta V; P = const$$

$$q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

$$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

نرمز للمقدار $(U+PV)$ بـ (H) ويدعى بالانتالبية وهو تابع حالة للجملة لأنه ينتج من جمع مقدارين أحدهما تابع حالة (U) والآخر من متغيرات الحالة (P و V) وبالتالي فإن قيمته لا تتعلق بالطريق المسلوك.

$$q_p = H_2 - H_1$$

$$q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V \qquad (3.17)$$

3.5- السعة الحرارية Heat capacity

السعة الحرارية بالتعريف هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كمية معينة من المادة درجة مئوية واحدة، ويرمز لها بـ C ونميز منها ما يلي:

_ السعة الحرارية النوعية: Specific heat capacity: وهي كمية الحرارة اللازمة لتسخين 1gr من المادة درجة مئوية واحدة.

_ السعة الحرارية المولية molar heat capacity: وهي كمية الحرارة اللازمة لتسخين 1mole من المادة درجة مئوية واحدة (على ألا يرافق ذلك تفاعل كيميائي أو تحول طوريّ، وهو المقدار الأكثر شيوعاً واستخداماً في الكيمياء الفيزيائية ، تقدر السعة الحرارية المولية بواحدة $(J.mol^{-1}.K^{-1})$ والسعة الحرارية النوعية بواحدة $(J.gr^{-1}.K^{-1})$.

إذا كانت الجملة موضوعة في حجم ثابت فالسعة الحرارية لها تسمى في هذه الحالة السعة الحرارية الحجمية C_V .

$$C_V = \frac{\delta q_v}{dT} \qquad (3.18)$$

أما إذا كانت الجملة تتلقى كمية من الحرارة تحت ضغط ثابت فتسمى السعة الحرارية في هذه الحالة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت ويرمز لها بـ C_p

$$C_p = \frac{\delta q_p}{dT} \qquad (3.19)$$

عندما يتم التفاضل بثبات أحد المتحولات الأخرى يسمى التفاضل الجزئي بالنسبة لذلك المتحول وعندئذ تستبدل الإشارة δ بـ ∂ ويكتب التفاضل الجزئي بين قوسين ويوضع المتحول الثابت كدليل.

بتطبيق ذلك على العلاقتين (3.18) و (3.19) وذلك بعد استبدال q_V و q_p بما يقابلها من العلاقتين (3.16) و (3.17) نحصل على:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (3.20)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (3.21)$$

كما يمكن استبدال التفاضل الجزئي بالتفاضل التام وذلك بعد ذكر الحد الثابت فيمكن كتابة العلاقتين (3.18) و (3.19) بالشكل:

$$\delta q_V = dU = nC_V\, dT; V = consT \qquad (3.22)$$

$$\delta q_P = dH = nC_p\, dT; P = consT \qquad (3.23)$$

إذا افترضنا أن السعة الحرارية ثابتة في المجال المدروس من درجات الحرارة عندئذ يمكن أن نكتب:

$$q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) \qquad (3.24)$$

$$q_P = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1) \qquad (3.25)$$

6.3- الكيمياء الحرارية

الكيمياء الحرارية جزء مهم من الترموديناميك الكيميائي والذي يقوم بحساب واستنتاج التأثيرات الحرارية المرافقة للتحولات الكيميائية والفيزيائية مثل التفاعلات الكيميائية والتحولات الطورية وعمليات التبلور والانحلال....الخ وذلك اعتماداً على قوانين المبدأ الأول في الترموديناميك.

في التفاعلات الكيميائية تكون كمية الحرارة الممتصة أو المنتشرة نتيجة لتحطم الروابط القديمة وتشكل الروابط الجديدة، وبما أن تحطم أي رابطة يتطلب صرف مقدار معين من الطاقة في حين يترافق تشكيل أي رابطة بتمرير كمية من الطاقة فإن حرارة التفاعلات الكيميائية تنتج من الفرق بين هاتين القيمتين.

1-6.3 حرارة التفاعلات الكيميائية

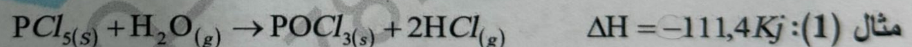
حرارة التفاعل الكيميائي هي كمية الحرارة التي تمتصها أو تعطيها الجملة في تفاعل تام لا عكوس وذلك عندما لا تقوم الجملة بأي عمل سوى العمل الميكانيكي وتكون درجة حرارة المواد الناتجة عن التفاعل والمواد الداخلة في التفاعل ثابتة طوال فترة التفاعل.

لا تعد حرارة التفاعل في الحالة العامة تابع حالة وذلك لأن قيمتها تعتمد على الطريق المسلوك أثناء حدوث العملية الترموديناميكية. ولكن هناك حالات لا تعتمد فيها حرارة التفاعل على الطريق المسلوك مثل العمليات التي تتم بثبات الحجم أو بثبات الضغط ففي الحالة الأولى تكون حرارة التفاعل مساوية تغير الطاقة الداخلية وفي الحالة الثانية تكون مساوية تغير الانتالبية.

نعطي اصطلاحاً حرارة التفاعل الإشارة السالبة إذا ترافق التفاعل الكيميائي بانتشار كمية من الحرارة ويسمى عندئذٍ بالتفاعل الناشر للحرارة (*Exothermic* Reation)، في هذه الحالة تنطلق كمية من الحرارة (q)من الجملة الى الوسط المحيط .

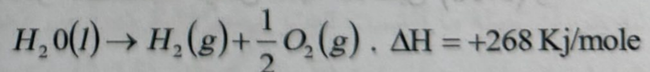
أما إذا ترافق حدوث التفاعل الكيميائي بامتصاص كمية من الحرارة من الوسط المحيط فيسمى التفاعل ماصا للحرارة (*Edothermic* Reatin) ، في هذه الحالة تمتص كمية من الحرارة (q)من الوسط المحيط الى الجملة . إشارة موجبة

بما أن أغلب التفاعلات الكيميائية تتم تحت ضغط خارجي ثابت فقد اصطلح على التعبير عن حرارة التفاعلات تحت ضغط ثابت بالرمز ΔH وسميت انتالبية التفاعل.

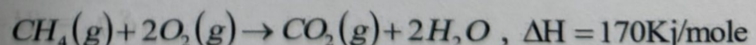
مثال (1): 
$$PCl_{5(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow POCl_{3(s)} + 2HCl_{(g)} \qquad \Delta H = -111,4Kj$$

تعني كتابة التفاعل بهذا الشكل أنه عندما يتفاعل مول واحد من PCl_5 الصلب مع مول واحد من الماء في الحالة الغازية (بخار الماء) ينتج مول واحد من $POCl_3$ في الحالة الصلبة ومولان من غاز كلوريد الهيدروجين ويترافق ذلك بنشر كمية من الحرارة تحت ضغط ثابت تساوي($-111,4kj$) .

مثال (2) : تفكك مول من الماء الى مكوناته يستهلك (ماص) حرارة مقدارها ($268Kj/mole$)


$$H_20(l) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \;,\; \Delta H = +268 \text{ Kj/mole}$$

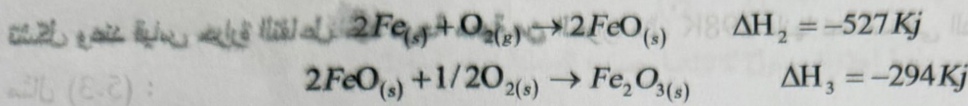
مثال (3) : احتراق مول من الميتان ينتج عنه حرارة مقدارها ($170Kj/mole$)


$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O \;,\; \Delta H = 170 \text{Kj/mole}$$

2-6.3 قانون هس

حرارة التفاعل الكيميائي عند ضغط ثابت ستكون هي نفسها فيما لو تم التفاعل بمرحلة واحدة أو بمراحل متعددة. لنوضح ذلك بدراسة تفاعل محدد:

ليكن لدينا تفاعل أكسدة الحديد للحصول على أكسيد الحديد III:



$$2Fe_{(s)} + 3/2O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)} \qquad \Delta H_1 = -821Kj$$

يمكن حدوث هذا التفاعل بطريقة أخرى حيث يمكن أن يمر بمرحلة وسطية وهي تشكل أكسيد الحديد II:

$$2Fe_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2FeO_{(s)} \qquad \Delta H_2 = -527Kj$$

$$2FeO_{(s)} + 1/2O_{2(s)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)} \qquad \Delta H_3 = -294Kj$$

باستخدام قانون هس يمكن تحديد حرارة تفاعل لأي تفاعل كيميائي إذا عرفنا حرارة التفاعل للتفاعلات الأخرى ويتم ذلك بإجراء حساب جبري للمواد ولحرارة التفاعل.

فمثلاً بالنسبة للمثال لسابق نلاحظ أن جمع المعادلة الثانية مع المعادلة الثالثة سينتج المعادلة الأولى وكذلك فإن جمع حرارتي التفاعل للمعادلتين الثانية والثالثة سيعطي حرارة التفاعل للمعادلة الأولى.

6.3-3 العلاقة بين ΔU و ΔH للتفاعلات الكيميائية

وجدنا عند دراسة المبدأ الأول في الترموديناميك أن $q_V = \Delta U$ و $q_p = \Delta H$ ومن تعريف الانتالبية بثبات الضغط $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$.

نلاحظ أن ΔU تختلف عن ΔH بمقدار محدد هو تغير الحجم الذي يتم عند ضغط ثابت إذا كانت المواد الداخلة والناتجة عن التفاعل مواد صلبة أو سائلة فالتغير في الحجم سيكون ضئيلاً بحيث يمكن إهماله وبالتالي فإن: $\Delta H \approx \Delta U$

أما في حالة حدوث التفاعل بمشاركة الغازات فعندئذٍ لا يمكن إهمال التغير في الحجم وبالتالي فإن ΔH ستختلف عن ΔU بالمقدار $P\Delta V$ وإذا افترضنا أن الغازات المشاركة هي غازات مثالية فإنه حسب القانون العام للغازت:

$$P\Delta V = \Delta nRT$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

أو: (3.26)

$$q_p = q_V + \Delta nRT$$

حيث: Δn هو الفرق بين n_2 عدد المولات الغازية الناتجة و n_1 عدد المولات الغازية الداخلة في التفاعل.

اعتماداً على العلاقة (3.26) يمكن حساب انتالبية التفاعل الكيميائي إذا كان معلوماً الأثر الحراري للتفاعل تحت حجم ثابت والعكس صحيح أيضاً.

6.3- 4 حرارة التفاعل في العمليات المختلفة

6.3-4-1 حرارة التشكل القياسية

حرارة التشكل القياسية هي كمية الحرارة لتشكيل مول واحد من مادة ما وذلك انطلاقاً من العناصر البسيطة المشكلة لها وذلك عند الشرط القياسي (1atm) وبشرط أن تكون جميع المواد في حالتها القياسية الثابتة.

إن الحالة القياسية الثابتة للعناصر هي الحالة التي توجد فيها العناصر في الطبيعة عند الشروط المعطاة فعند الضغط 1atm ودرجة الحرارة $(298K)$ مثلاً تكون الحالة الثابتة للأكسجين هي الحالة الغازية وللزئبق هي الحالة السائلة ولليود هي الحالة الصلبة. أما إذا وجدت عدة أشكال تآصلية للعنصر فالحالة الثابتة هي الحالة التي توافق الشكل التآصلي الأكثر ثباتاً فالحالة الثابتة للكربون هي الغرافيت والكبريت ذو الشكل المعيني.

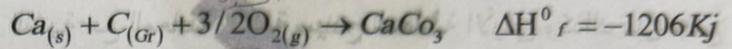
حرارة تشكل العناصر الأولية صفر

تكون حرارة تشكل العناصر في حالتها القياسية الثابتة مساوية الصفر ولذلك فإن حرارة تشكل مركب ما من عناصره في حالتها القياسية الثابتة هي نفسها حرارة التفاعل.

يرمز لحرارة التشكل القياسية بالرمز $\Delta H^0{}_f$ حيث يشير الرمز o إلى الشرط القياسي أما الدليل السفلي f فيشير إلى كلمة تشكل وعند قياس حرارة التفاعل عند درجة معية من الحرارة مثل 298K فإنها تضاف إلى الدليل السفلي.

مثال (5.3) :

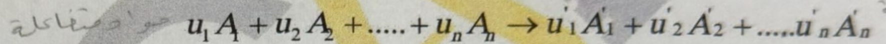
حرارة تشكل كربونات الكالسيوم القياسية هي نفسها حرارة تفاعل الكالسيوم الصلب مع الكربون ذي الشكل الغرافيتي مع غاز الأكسجين عند الضغط 1atm وذلك حسب المعادلة:



$$Ca_{(s)} + C_{(Gr)} + 3/2O_{2(g)} \rightarrow CaCo_3 \qquad \Delta H^0{}_f = -1206Kj$$

لا يمكن قياس انتاليبات تشكل معظم المركبات بطريقة مباشرة ولذلك تحسب بمساعدة قانون هس من معطيات تفاعلات قابلة للقياس.

اعتماداً على حرارات التشكل يمكن حساب حرارة التفاعلات الكيميائية المختلفة فإذا كان لدينا التفاعل العام التالي:



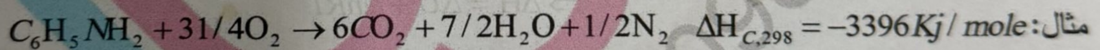
$$u_1 A_1 + u_2 A_2 + ... + u_n A_n \rightarrow u'_1 A'_1 + u'_2 A'_2 + ...u'_n A'_n$$

فإن انتالبية التفاعل القياسية تعطى بالعلاقة:

$$\Delta H^O_{r,298} = \sum_{i=1}^{i=n} {}_1^n u'_i \Delta H^O_{f,298}(A'_i) - \sum_{i=1}^{i=n} u_i \Delta H^O_{f,298}(A_i) \quad (2.73)$$

2-4-6.3 حرارة الاحتراق القياسية

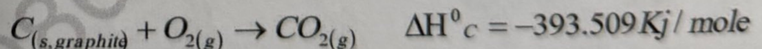
يقصد بحرارة الاحتراق القياسية تلك الكمية من الحرارة المنطلقة من احتراق مول واحد من مادة ما في جو من الأكسجين وذلك عند الضغط الجوي النظامي (1atm) والدرجة $(298K)$. بناءً على ذلك فإن نواتج احتراق المواد العضوية هو غاز ثنائي أكسيد الكربون والماء السائل وغاز الآزوت... الخ



مثال: $C_6H_5NH_2 + 31/4O_2 \rightarrow 6CO_2 + 7/2H_2O + 1/2N_2 \quad \Delta H_{C,298} = -3396Kj/mole$

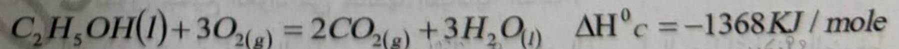
يرمز لحرارة الاحتراق القياسية المقاسة عند الدرجة $298K$ بالرمز $\Delta H^0{}_C$.

من الملاحظ أن حرارة الاحتراق ليست إلا تغير الانتالبية الذي يوافق تفاعل الأكسدة أي أن حرارة الاحتراق حالة خاصة من حرارة التفاعل بشكل عام . إن حرارة احتراق الفحم إلى ثنائي أكسيد الكربون هي نفسها انتالبية تكوين ثنائي أكسيد الكربون بدءاً من عناصره الأولية ومن هنا نرى أنه من الممكن الربط بين حرارة الاحتراق وحرارة التكوين $(\Delta H^0{}_f = -393.509Kj/mole)$



$$C_{(s,graphite)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^0{}_C = -393.509Kj/mole$$

مثال(6.3) : تبلغ حرارة الاحتراق القياسية للغول الاتيلي السائل $(-1368.0KJ/mole)$ عند الدرجة $(25C^0)$، احسب حرارة تكوين ها المركب بدءاً من عناصره الأولية مأوة في الحالة القياسية عند نفس الدرجة من الحرارة .



$$C_2H_5OH(l) + 3O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0{}_C = -1368KJ/mole$$

$$\Delta H^0{}_f = \quad x \qquad 0 \qquad 2x-393.5 \qquad 3x-285.8$$

بما أن حرارة الاحتراق هي التغير في الانتالبية الذي يوافق هذا التفاعل فإننا نجد :

$$-1368 = [(-393.5\times2) + (-285.8\times3) - (x+0)] \Rightarrow x = \Delta H^0{}_f(C_2H_5OH(l)) = -277.0KJ/mole$$

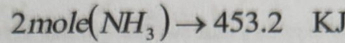
مثال (7.3) :احسب حرارة التفاعل التالي : $2NH_3 + \frac{5}{2}O_{2(g)} \rightarrow 3H_2O(g) + 2NO_{(g)}$

علماً أن حرارة التشكل كما يلي : $\Delta H^0{}_f(NH_3) = -46, \Delta H^0{}_f(H_2O) = -242, \Delta H^0{}_f(NO) = +90.4$ Kj/mole

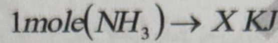
الحل : $\Delta H = \sum \Delta H^0{}_f(prductan\,ts) - \sum \Delta H^0{}_f(reactats)$

$$\Delta H = [(3\times -242)+(2\times 90.4)] - \left[(2\times -46)+\left(\frac{5}{2}\times 0\right)\right] = [-545.2]-[-92] = -453.2\,Kj/mole$$

وبما أن حرارة الاحتراق يقصد بها احتراق مول ، بينما حسب المعادلة السابقة تم ايجاد الطاقة الناتجة عن احتراق $(2mole)$:



$$2mole(NH_3) \rightarrow 453.2 \quad KJ$$



$$1mole(NH_3) \rightarrow X\,KJ$$

$$X = \frac{1\times 453.2}{2} = 226.6KJ$$

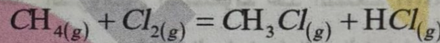
3-4-6.3 انتالبية الرابطة وطاقة الرابطة

تساوي طاقة الرابطة انتالبيتها مأخوذة عند درجة الصفر المطلق .

تكون حرارة التفاعل مساوية مجموع طاقات الروابط المتحطمة مطروحاً منها مجموع طاقات الروابط المتشكلة.

مثال (8.3) :

احسب حرارة التفاعل التالي: [مجموع الروابط المتشكلة] - [مجموع الروابط المتحطمة] =



$$CH_{4(g)} + Cl_{2(g)} = CH_3Cl_{(g)} + HCl_{(g)}$$

إذا كانت طاقة الروابط $C-H$ و $Cl-C$ و $Cl-Cl$ و و $H-Cl$ هي على الترتيب: 462.8 و250.2 و 730 و445.2 كيلو جول.

الحل:

يتضح من معادلة التفاعل أن الروابط المتفككة هي $Cl-Cl$ و $C-H$ بينما تتشكل روابط من النوع $C-Cl$ ورابطة من النوع $H-Cl$ لذلك فإن حرارة التفاعل القياسية هي:

$$\Delta H_r{}^o = 462.8 + 250.2 - 370 - 445.2$$

$$\Delta H_r{}^o = -102.2kj$$

مسائل الفصل الثالث

1- مول واحد من غاز النتروجين عند درجة حرارة 25°C. وضغط 1.0atm. يتمدد بشكل عكوس ومتساوي الدرجة إلى الضغط 0.132atm، احسب ما يلي:

a) W_{rev} ; b) W_{irev} , if t = 100°C

الجواب: a) −5027 ; b) −6292J/mole

2- وعاء يحتوي على 20liter من غاز النتروجين المضغوط عند الضغط 10atm ودرجة حرارة 25°C. احسب العمل الأعظمي بواحدة الجول، وذلك عندما يتمدد الغاز المضغوط إلى الضغط 1.0atm ، بشكل متساوي الدرجة .

3- تبخرت 100gr من البنزن عند درجة غليانه (80.2C°) والضغط (760mmHg). فإذا كانت حرارة تبخر البنزن النوعية (394.6J/gr).

احسب بواحد الجول ما يلي: a) W_{rev} ; b) q ; c) ΔH ; d) ΔU

الجواب: a) −66.34J ; b) 39.6×10^{3}J

c) 39.6×10^{3}J ; d) 35.85×10^{3}J

5- سمح لمول واحد من غاز مثالي موجود عند (25C°) والضغط (100bar)، بالتمدد في تحول متساوي الدرجة وعكوس إلى الضغط (5bar)، احسب بواحدة الجول: d) ΔH ; c) ΔU ; b) q ; a) W

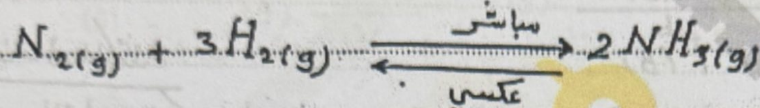
الجواب: d)O ; c) O ; b) 7.42 kj/mole ; a) −7.42kj/mole



(chemical equilibrium) التوازن الكيميائي الفصل الرابع

التفاعلات العكوسة: عند وضع كميات مناسبة من غاز النتروجين (N_2) وغاز الهيدروجين (H_2) في وعاء مغلق عند الدرجة (500°C) والضغط (300 atm) يحدث تفاعل بينهما ويتشكل غاز النشادر (NH_3).

وكلما تجمع غاز النشادر الناتج من التفاعل وازدادت كميته فإنه سيبدأ بالتفكك من جديد إلى نتروجين وهيدروجين، أي يوجد تفاعلان أحدهما مباشر (يتجه من اليسار إلى اليمين) والآخر عكسي (يتجه من اليمين إلى اليسار) لذلك يمكن التعبير عن التفاعل بمعادلة كيميائية واحدة تحوي سهمين يدل كل منهما على تفاعل:



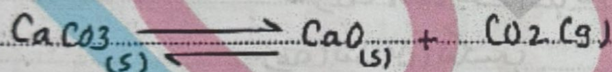
$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{\text{عكسي}}{\overset{\text{مباشر}}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)}$$

تسمى مثل هذه التفاعلات: التفاعلات العكوسة، فهي تفاعلات لا تستمر في اتجاه واحد حتى تكتمل، أي أن المواد المتفاعلة لا تُستهلك استهلاكاً كاملاً لتكوين النواتج، بل إن المواد الناتجة تتفاعل فيما بينها لتعيد تكوين المواد المتفاعلة في شروط التجربة نفسها.

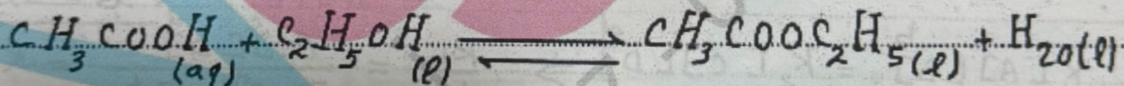
أمثلة:



$$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$$



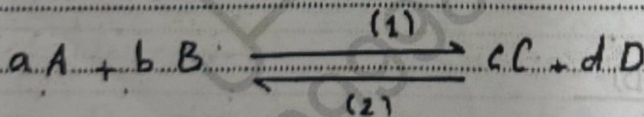
$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$



$$CH_3COOH_{(aq)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_{5(l)} + H_2O_{(l)}$$

حالة التوازن الكيميائي: هي الحالة التي تثبت عندها تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة، وتكون عندها سرعة التفاعل المباشر وسرعة التفاعل العكسي متساويتين.

ثابت التوازن:



$$aA + bB \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

نكتب علاقتي سرعتي التفاعل:

المباشر (1) ثم العكسي (2) بفرض أنها أوليات:

سرعة التفاعل المباشر $r_1 = k_1[A]^a[B]^b$

سرعة التفاعل العكسي $r_2 = k_2[C]^c[D]^d$

عند الوصول إلى حالة التوازن نجد: $r_1 = r_2$

$$K_1[A]^a[B]^b = K_2[C]^c[D]^d$$

وبترتيب هذه العلاقة نحصل على :

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

K_c - ثابت التوازن الكيميائي بدلالة التركيز.

في التفاعلات الغازية يمكن التعبير عن تراكيز الغازات بدلالة الضغوط الجزئية مقدرة بـ (atm).

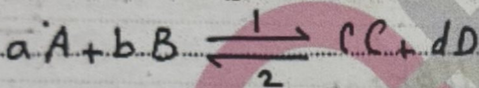
في الغازات بدل التراكيز نحط ضغوط

$$K_p = \frac{P_{(C)}^c \times P_{(D)}^d}{P_{(A)}^a \times P_{(B)}^b}$$

قانون فعل الكتلة :

ثابت التوازن الكيميائي عند درجة حرارة معينة يساوي نسبة جداء تراكيز المواد الناتجة إلى جداء تراكيز المواد المتفاعلة وكل منها مرفوع إلى الأس الذي يساوي عدد الأمثال التفاعلية المشاركة بها في المعادلة الموزونة.

العلاقة بين K_c و K_p : ليكن لدينا التفاعل العام التالي :



$$aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

الطريقة الأولى : الطريقة الاستنتاجية

$r_1 = K_1[A]^a[B]^b$ سرعة التفاعل المباشر

$r_2 = K_2[C]^c[D]^d$ سرعة التفاعل العكسي

وعند التوازن نجد : $r_1 = r_2$

$$K_1[A]^a[B]^b = K_2[C]^c[D]^d \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K_c$$

قانون فعل الكتلة أو قانون التوازن.

يمكن التعبير عن ثابت التوازن باستخدام وحدات التركيز أو وحدات الضغط K_p

$$K_p = \frac{P_{(C)}^c \times P_{(D)}^d}{P_{(A)}^a \times P_{(B)}^b}$$

نعوض في (K_p) بالاستفادة من القانون : $PV = nRT \Rightarrow P = (\frac{n}{V})RT = CRT$

$$K_p = \frac{[C]^c R^c T^c \times [D]^d R^d T^d}{[A]^a R^a T^a \times [B]^b R^b T^b} = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \times \frac{R^c T^c \times R^d T^d}{R^a T^a \times R^b T^b}$$

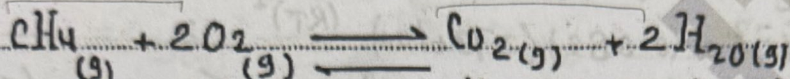
$$K_p = K_c \times \frac{(RT)^c \times (RT)^d}{(RT)^a \times (RT)^b} = K_c \times \frac{(RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}}$$

$$K_p = K_c \times (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

مطلوبة $\boxed{K_p = K_c \times (RT)^{\Delta n}}$ $\Delta n = n_2 - n_1$

Δn - الفرق بين عدد مولات الغازات الناتجة وعدد مولات الغازات المتفاعلة .

مثال (1) : استنتج العلاقة بين (K_c) و (K_p) للتفاعل التالي :



$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

الحل : نكتب في البداية قانون ثابت التوازن K_c ، K_p لكل تفاعل .

$$K_c = \frac{[CO_2] \times [H_2O]^2}{[CH_4] \times [O_2]^2} , \quad K_p = \frac{P_{(CO_2)} \times P^2_{(H_2O)}}{P_{(CH_4)} \times P^2_{(O_2)}}$$

نعوض في قانون (K_p) بالاستفادة من القانون : $(P = CRT)$

$$K_p = \frac{[CO_2]RT \times [H_2O]^2 \times RT^2}{[CH_4]RT \times [O_2]^2 RT^2} = \frac{[CO_2] \times [H_2O]^2}{[CH_4] \times [O_2]^2} \Rightarrow$$

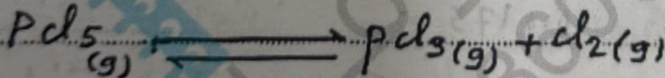
مطلوبة $\boxed{K_p = K_c}$

نستنتج : أنه في حالة تساوي أعداد مولات المواد المتفاعلة والناتجة الغازية فإن : $K_p = K_c$

الطريقة الثانية : (باستخدام القانون مباشرة)

$\boxed{K_p = K_c (RT)^{\Delta n}}$

مثال (2) : أوجد العلاقة بين K_p و K_c للتفاعل التالي :



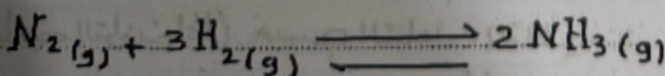
$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

الحل :

$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, $\Delta n = 2 - 1 = 1$

$K_p = K_c \, RT \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{RT}$

مثال (3) : وجد أن ثابت التوازن K_c لتكوين النشادر يساوي 0.105 عند الدرجة $427°C$. احسب K_p .

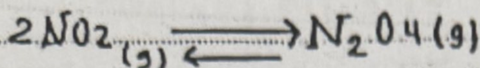


$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

الحل 1 $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, $\Delta n = 2 - 4 = -2$

$$K_p = K_c (RT)^{-2} = \frac{K_c}{(RT)^2} \Rightarrow K_p = \frac{0.105}{(0.082)^2 (427+293)^2} = 3.1\times10^{-5}$$

مثال (4): وجد أن ثابت التوازن K_p للتفاعل التالي:



$$2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$$

يساوي 6.5×10^{-2} عند الدرجة $100°C$: احسب K_c عند نفس الدرجة.

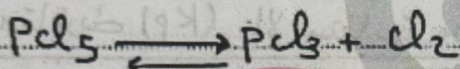
الحل:
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad , \Delta n = 1-2 = -1$$

$$K_p = K_c (RT)^{-1} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{(RT)^{-1}} = K_p \times RT$$

$$K_c = 6.5\times10^{-2} \times (0.082)(273+100) = 2$$

مثال (5): سخنت كمية من PCl_5 في وعاء سعته (12L) ووجد أن الوعاء يحتوي عند التوازن على (0.21) mole من PCl_5 و (0.32) mole من PCl_3 و (0.32) mole من Cl_2 ، والمطلوب:

احسب K_c لتفكك PCl_5 عند $250°C$ حسب المعادلة التالية:



$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

الحل:

$$M_{(PCl_3)} = \frac{n}{V} = \frac{0.32}{12} = 0.0267\ M$$

$$M_{(PCl_5)} = \frac{n}{V} = \frac{0.21}{12} = 0.0175\ M$$

$$M_{(Cl_2)} = \frac{n}{V} = \frac{0.32}{12} = 0.0267\ M$$

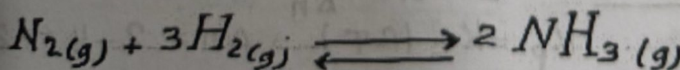
$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(0.0267)\times(0.0267)}{0.0175} = 0.04$$

يمكن اختصار حل المثال كما يلي:

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\left(\frac{0.32}{12}\right)\times\left(\frac{0.32}{12}\right)}{\left(\frac{0.21}{12}\right)} = 0.04$$

مثال (6): في خليط يتزن من (NH_3, H_2, N_2) في وعاء سعته (5L) عند $450°C$ وجد أن الضغط الجزئية للمادة كانت: $N_2 = 47.5\ atm$, $H_2 = 142.5\ atm$, $NH_3 = 14225\ atm$

احسب ثابت التوازن (K_c) حسب التفاعل التالي:



$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

الحل:

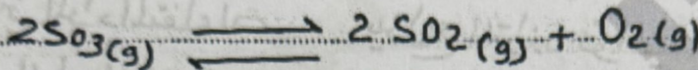
$$K_p = \frac{P^2_{(NH_3)}}{P_{(N_2)} \times P^3_{(H_2)}} = \frac{(142.25)^2}{(47.5)(142.25)^3} = 1.5 \times 10^{-4}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad , \Delta n = 2 - 4 = -2$$

$$K_p = K_c (RT)^{-2} \Rightarrow K_c = K_p (RT)^2$$

$$K_c = 1.5 \times 10^{-4} \times (0.082)^2 (450 + 273)^2 = 0.53$$

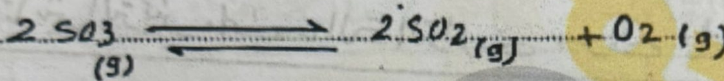
مثال (7): وضع (2 mole) من غاز (SO_3) في وعاء سعته (10 L) وسخنت إلى الدرجة (727°C)، وجد عندها أن (10%) من غاز (SO_3) تتفكك حسب المعادلة التالية:



$$2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

احسب ثابت التوازن لهذه المعادلة عند نفس الدرجة.

الحل:



$$2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

	$2SO_{3(g)}$	$2SO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$
عدد المولات قبل التفاعل	2	0	0
عدد المولات المتفاعلة والناتجة	$2x$	$2x$	x
عدد المولات المتبقية عند التوازن	$2-2x$	$2x$	x

ومن المعطيات في التمرين: 10% من غاز (SO_3) تتفكك.

نحسب عدد مولات SO_3 المتفككة (المتفاعلة):

$$n_{(SO_3)} = 2 \times \frac{10}{100} = 0.2 \text{ mole}$$

ومن الجدول: عدد مولات (SO_3) المتفاعلة: $2x$

$$\therefore 2x = 0.2 \rightarrow x = \frac{0.2}{2} = 0.1$$

بعد أن توصلنا إلى قيمة (x) يمكننا معرفة تراكيز المواد عند التوازن كما يلي:

$$[SO_3] = \frac{2-2x}{10} = \frac{2-2(0.1)}{10} = 0.18 \text{ M}$$

$$[SO_2] = \frac{2x}{10} = \frac{2 \times 0.1}{10} = 0.02 \text{ M}$$

$$[O_2] = \frac{x}{10} = \frac{0.1}{10} = 0.01 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{(0.02)^2(0.01)}{(0.18)^2} = 1.23 \times 10^{-4}$$

العوامل المؤثرة على حالة التوازن الكيميائي

1) التركيز 2) الضغط 3) درجة الحرارة

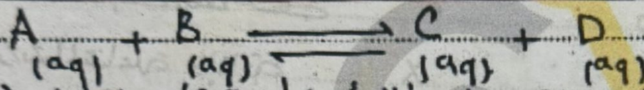
1) تأثير التركيز على حالة وثابت التوازن :

يمكن تلخيص تأثير التركيز على حالة وثابت التوازن الكيميائي كما يلي :

العامل المؤثر	حالة التوازن	ثابت التوازن
زيادة تركيز المواد المتفاعلة	ينزاح التوازن نحو اليمين	لا تتغير قيمته
زيادة تركيز المواد الناتجة	ينزاح التوازن نحو اليسار	
نقصان تركيز المواد المتفاعلة	ينزاح التوازن نحو اليسار	
نقصان تركيز المواد الناتجة	ينزاح التوازن نحو اليمين	

(قاعدة) اذا زدت المواد المتفاعلة ينزاح لليمين
اذا زدت المواد الناتجة ينزاح نحو اليسار (عكس)

ولتوضيح تأثير التركيز على حالة التوازن سوف نأخذ التفاعل المتوازن التالي :

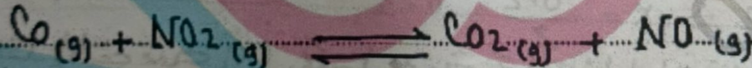


$$A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftharpoons C_{(aq)} + D_{(aq)}$$

إذا أضيف كمية من المادة (A) سوف ينتج عن ذلك زيادة في تركيز (كمية) المواد الناتجة ويمكن تفسير ذلك حسب مبدأ لوشاتيليه كما يلي :

عند زيادة كمية (تركيز) المادة (A) فإن هذا يعني زيادة في تركيز المواد المتفاعلة وبذلك سوف يختل التوازن، ورد الفعل الطبيعي هو استهلاك (تقليل) جزء من المادة (A) حيث يتفاعل جزء من المادة (B) مع كمية من المادة (A) لينتج زيادة من المواد الناتجة (C,D)

مثال (8) : ليكن لدينا التفاعل التالي :



$$CO_{(g)} + NO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + NO_{(g)}$$

بين تأثير التغيرات التالية : (1) زيادة كمية (NO_2) (2) نقصان كمية (NO_2)
3) زيادة كمية (CO_2) 4) نقصان كمية (CO_2) .

على ما يلي : أ- حالة التوازن ، ب) كميات المواد المتفاعلة والناتجة
ج) قيمة ثابت التوازن. (ثابت لا يتغير)

الحل : أ- بالنسبة لتأثير التغيرات على حالة التوازن :

(1) زيادة كمية (NO_2) : يؤدي إلى انزياح التوازن نحو اليمين (باتجاه المواد الناتجة).
(2) نقصان كمية (NO_2) : يؤدي إلى انزياح التوازن نحو اليسار (باتجاه المواد المتفاعلة).
(3) زيادة كمية (CO_2) : يؤدي إلى انزياح التوازن نحو اليسار (باتجاه المواد المتفاعلة).
4) نقصان كمية (CO_2) : يؤدي إلى انزياح المتوازن نحو اليمين (باتجاه المواد الناتجة).

ب) بالنسبة لتأثير التغيرات على كميات المواد المتفاعلة والناتجة :

(1) عندما تزداد كمية (NO_2) ، تنقص كمية (CO) ، تزداد كمية (CO_2) ، وتزداد كمية (NO)

(2) عندما تنقص كمية (NO_2) : تزداد كمية (O_2) ، تنقص كمية (O_2) ، تنقص كمية (NO) .

(3) عندما تزداد كمية (O_2) : تنقص كمية (NO) ، تزداد كمية (O_2) ، تزداد كمية (NO_2)

(4) عندما تنقص كمية O_2 : تزداد كمية (NO) ، تنقص كمية (O_2) ، تنقص كمية (NO_2) .

ج) بالنسبة لتأثير التغيرات على قيمة ثابت التوازن :

زيادة أو نقصان (كمية أو تركيز) احد المواد المتفاعلة أو الناتجة لا يؤدي إلى تغير في قيمة ثابت التوازن .

) تأثير الضغط على حالة وثابت التوازن :

يمكن تلخيص تأثير الضغط على حالة وثابت التوازن كما يلي : كلما زاد عدد المولات الغازية يزداد الضغط

العامل المؤثر	نوع التفاعل	حالة التوازن	ثابت التوازن
زيادة الضغط (ينزاح للاتجاه الذي يقلل الضغط)	$0 < \Delta n$ (المواد المتفاعلة $n_1 < n_2$ المواد الناتجة)	ينزاح التوازن نحو اليسار	
زيادة الضغط	$0 > \Delta n$ (متفاعلة $n_1 > n_2$ ناتجة)	ينزاح التوازن نحو اليمين	
نقص الضغط (ينزاح للاتجاه الذي يعاكس نقصان)	$0 < \Delta n$	ينزاح التوازن نحو اليمين	لا تتغير قيمته
نقص الضغط	$0 > \Delta n$	ينزاح التوازن نحو اليسار	
زيادة الضغط	$\Delta n = 0$	لا يؤثر	
نقص الضغط	$\Delta n = 0$	لا يؤثر	

وهذا يعني أن زيادة الضغط يجعل التفاعل ينزاح نحو الاتجاه ذو عدد المولات الأقل .

ونقصان الضغط يجعل التفاعل ينزاح نحو الاتجاه ذو عدد المولات الأكثر .

أما عند تساوي عدد المولات فإن زيادة أو نقصان الضغط لا يؤثر على حالة التوازن .

$$\Delta n = \sum n_{(Prod)} - \sum n_{(React)}$$

(النواتج) (المتفاعلة) — يطلب في مسائل الربط في المعادلة

ملاحظات هامة :

(1) الضغط لا يؤثر إلا على المادة الغازية فقط . $PV = nRT \Rightarrow P = (\frac{n}{V})RT = CRT$

(2) الضغط يتناسب طردياً مع التركيز وعكسياً مع الحجم $P \sim C$, $P \sim \frac{1}{V}$

(3) الضغط يعتمد على عدد مولات الغاز (عدد جزيئات الغاز) . $C = \frac{P}{RT}$

من المعلوم أن ضغط الغاز ناتج عن تصادم جزيئات الغاز مع جدران الوعاء الحاوي عليه ويزداد الضغط بازدياد عدد الجزيئات للغاز .

وعند زيادة الضغط (نقصان حجم وعاء التفاعل) لتفاعل في حالة التوازن فإن التوازن

سوف يتجه نحو الجهة التي يقلل فيها من تأثير الضغط (حسب مبدأ لوشاتيليه).

أي سوف يتجه التوازن نحو الجهة التي عدد جزيئاتها أقل، وهذا يؤدي إلى تقليل الضغط.

أما عند نقصان الضغط (زيادة حجم وعاء التفاعل) لتفاعل في حالة التوازن فإن التوازن سوف يتجه نحو الجهة التي عدد جزيئاتها أكبر، وذلك لتقليل تأثير النقص في الضغط

أما في حالة تساوي أعداد مولات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة فإن زيادة أو نقصان الضغط لا يؤثر في كميات المواد المتفاعلة والناتجة عند التوازن لأن التوازن لا يستطيع أن يزيل تأثير هذا التغير.

مثال (2): ليكن لدينا التفاعل التالي: $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(g)}$

(1) بين تأثير زيادة الضغط الكلي (إنقاص الحجم) على كل مما يلي:

- حالة التوازن
- كميات المواد المتفاعلة والناتجة
- قيمة ثابت التوازن

الحل:

$\Delta n = 2 - (2+1) = -1$

(1) تأثير زيادة الضغط الكلي (إنقاص الحجم) على:

- حالة التوازن: عدد مولات المواد المتفاعلة = 3، عدد مولات المواد الناتجة = 2
بما أن عدد المولات للمواد المتفاعلة أكبر من الناتجة لذلك سوف يتجه التوازن نحو الجهة التي عدد مولاتها (جزيئاتها أقل)، وذلك لتقليل تأثير الزيادة في الضغط. أي أن التوازن سوف ينزاح نحو اليمين (باتجاه المواد الناتجة).
- كميات المواد المتفاعلة والناتجة:
تنقص كمية (H_2)، تنقص كمية (O_2)، تزداد كمية (H_2O).
- قيمة ثابت التوازن: زيادة أو نقصان الضغط الكلي على المجموعة لا يؤدي إلى تغير في قيمة ثابت التوازن.

(2) تأثير إنقاص الضغط الكلي (زيادة الحجم) على:

- حالة التوازن: بما أن عدد المولات للمواد المتفاعلة أكبر من الناتجة لذلك سوف يتجه التوازن نحو الجهة التي عدد مولاتها (جزيئاتها) أكبر، وذلك لتقليل تأثير النقص في الضغط، أي أن التوازن سوف ينزاح نحو اليسار (باتجاه المواد المتفاعلة).
- كميات المواد المتفاعلة والناتجة
تزداد كمية (H_2)، تزداد كمية (O_2)، تنقص كمية (H_2O).
- قيمة ثابت التوازن: زيادة أو نقص الضغط الكلي على المجموعة لا يؤدي إلى تغير في قيمة ثابت التوازن.

مثال (10): ليكن لدينا التفاعل التالي: $2NH_3 \rightleftharpoons 3H_2 + N_{2(g)}$

(1) بين تأثير زيادة الضغط الكلي (انقاص الحجم) على كل مما يلي:

■ حالة التوازن ■ كميات المواد المتفاعلة والناتجة ■ قيمة ثابت التوازن

ملاحظة: عدد مولات الغازات الناتجة أكبر من عدد مولات الغازات المتفاعلة.

(1) تأثير زيادة الضغط الكلي (انقاص الحجم) على:

أ- حالة التوازن: عدد مولات المواد المتفاعلة = 2 عدد مولات المواد الناتجة = 4

بما أن عدد المولات للمواد الناتجة أكبر من المتفاعلة لذلك سوف يتجه التوازن نحو الجهة التي عدد مولاتها (جزيئاتها) أقل، وذلك لتقليل تأثير الزيادة في الضغط، أي أن التوازن سوف ينزاح نحو اليسار (باتجاه المواد المتفاعلة).

ب- كميات المواد المتفاعلة والناتجة

تنقص كمية (N_2)، تنقص كمية (H_2)، تزداد كمية (NH_3).

ج- قيمة ثابت التوازن:

زيادة أو نقص الضغط الكلي على المجموعة لا يؤدي إلى تغير في قيمة ثابت التوازن.

(2) تأثير إنقاص الضغط الكلي (زيادة الحجم) على:

أ- حالة التوازن: بما أن عدد المولات للمواد الناتجة أكبر من المتفاعلة لذلك سوف يتجه التوازن نحو الجهة التي عدد مولاتها (جزيئاتها) أكبر، وذلك لتقليل تأثير النقص في الضغط، أي أن التوازن سوف ينزاح نحو اليمين (باتجاه المواد الناتجة).

ب- كميات المواد المتفاعلة والناتجة: تزداد كمية (N_2)، تزداد كمية (H_2)، تنقص كمية (NH_3)

ج- قيمة ثابت التوازن: زيادة أو نقص الضغط الكلي على المجموعة لا يؤدي إلى تغير في قيمة ثابت التوازن

مثال (11): حسب التفاعل التالي: $2HCl_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Cl_{2(g)}$

(1) بين تأثير زيادة الضغط الكلي (انقاص الحجم) على كل مما يلي:

■ حالة التوازن ■ كميات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ■ قيمة ثابت التوازن

(2) بين تأثير إنقاص الضغط الكلي (زيادة الحجم) على كل مما يلي:

■ حالة التوازن ■ كميات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ■ قيمة ثابت التوازن.

ملاحظة: عدد مولات الغازات الناتجة = عدد مولات الغازات المتفاعلة

عدد مولات المواد المتفاعلة = 2 عدد مولات المواد الناتجة = 2

عند تساوي عدد المولات فإن زيادة الضغط الكلي (انقاص الحجم) أو إنقاص الضغط الكلي (زيادة الحجم) لن يؤثر على حالة التوازن.

ولا يؤثر على كميات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، ولا على قيمة ثابت التوازن. ولكن التراكيز تزداد بنفس النسبة عند زيادة الضغط، وتنقص التراكيز بنفس النسبة عند نقص الضغط.

3) تأثير درجة الحرارة على حالة وثابت التوازن:

يمكن تلخيص تأثير درجة الحرارة على حالة وثابت التوازن كما يلي:

العامل المؤثر	نوع التفاعل	حالة التوازن	ثابت التوازن
زيادة درجة الحرارة	ΔH > 0 (ناشر للحرارة)	ينزاح التوازن نحو اليسار	تقل قيمته
نقصان درجة الحرارة	ΔH > 0 (ناشر للحرارة)	ينزاح التوازن نحو اليمين	تزداد قيمته
زيادة درجة الحرارة	ΔH < 0 (ماص للحرارة)	ينزاح التوازن نحو اليمين	تزداد قيمته
نقص درجة الحرارة	ΔH < 0 (ماص للحرارة)	ينزاح التوازن نحو اليسار	تقل قيمته
زيادة درجة الحرارة	ΔH = 0 (لا ماص ولا ناشر)	لا يؤثر	لا يؤثر
نقص درجة الحرارة	ΔH = 0 (لا ماص ولا ناشر)	لا يؤثر	لا يؤثر

لمعرفة تأثير درجة الحرارة سوف نقسم التفاعلات إلى:

أ- تفاعلات ماصة للحرارة (ΔH = +)

تأثير زيادة درجة الحرارة على التوازن حسب مبدأ لوشاتيليه:

حسب التفاعل التالي: $N_2O_{4(g)} + 14\,Kcal \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$

في هذه الحالة تعتبر الحرارة كما لو كانت مادة متفاعلة) وبذلك فعند زيادة درجة الحرارة ... فكأنه أضيف إلى التفاعل مادة متفاعلة ورد الفعل الطبيعي هو استهلاك جزء من المواد المتفاعلة وذلك بأن تتفكك (N_2O_4) لتنتج زيادة من (NO_2) حتى يصل إلى حالة توازن جديدة.

مثال (12): حسب التفاعل: $\Delta H = 14\,Kcal$ (ماص) $N_2O_{4}(g) \rightleftharpoons 2NO_{2}(g)$

(1) بين تأثير زيادة درجة الحرارة على كل من:

■ حالة التوازن ■ كميات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ■ قيمة ثابت التوازن

الحل: حالة التوازن: رفع درجة الحرارة يعني زيادة مادة متفاعلة لذلك سوف ينزاح التوازن نحو اليمين (باتجاه المواد الناتجة).

▪ كميات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة : تزداد كمية (NO_2) ، تنقص كمية (N_2O_4)
▪ قيمة ثابت التوازن : زيادة درجة الحرارة يزيد من قيمة ثابت التوازن وذلك لزيادة قيمة البسط ونقص قيمة المقام.

الضغط والتركيز لا تؤثر على ثابت التوازن
الحرارة تؤثر على ثابت التوازن

(٢) تأثير انخفاض درجة الحرارة :
▪ حالة التوازن : انخفاض درجة الحرارة يعني نقص مادة متفاعلة لذلك سوف ينزاح التوازن نحو اليسار (باتجاه المواد المتفاعلة).
▪ كميات المواد المتفاعلة والناتجة : تنقص كمية (NO_2) ، تزداد كمية (N_2O_4).
▪ قيمة ثابت التوازن : نقص درجة الحرارة يقلل من قيمة ثابت التوازن وذلك لزيادة قيمة المقام ونقص قيمة البسط.

(٤) تفاعلات باعثة للحرارة ($\Delta H = -$) :
تأثير زيادة درجة الحرارة على التوازن حسب مبدأ لوشاتيليه :
حسب التفاعل التالي :

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)} + 46\ Kcal$$

في هذه الحالة نعتبر الحرارة كما لو كانت مادة ناتجة ، وبذلك فعند زيادة درجة الحرارة فكأنه أضيف إلى التفاعل مادة ناتجة ورد الفعل الطبيعي هو استهلاك جزء من المواد الناتجة وذلك بأن يتفكك SO_3 لينتج زيادة من SO_2 و O_2 حتى يصل إلى حالة توازن جديدة.

مثال (13) : انظر للتفاعل : $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$, $\Delta H = -46\ Kcal$

(١) بين تأثير زيادة درجة الحرارة على كل من :
▪ حالة التوازن ▪ كميات المواد المتفاعلة والناتجة ▪ قيمة ثابت التوازن ،
(٢) بين تأثير انخفاض درجة الحرارة على كل من :
▪ حالة التوازن ▪ كميات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ▪ قيمة ثابت التوازن

الحل : إشارة حرارة التفاعل سالبة ∴ التفاعل باعث للحرارة
في هذه الحالة نعتبر الحرارة كما لو كانت مادة ناتجة

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)} + 46\ Kcal$$

(١) تأثير زيادة درجة الحرارة على :
▪ حالة التوازن : رفع درجة الحرارة يعني زيادة مادة ناتجة لذلك سوف ينزاح التوازن نحو اليسار (باتجاه المواد المتفاعلة).
▪ كميات المواد المتفاعلة والناتجة : تنقص كمية (SO_3) ، تزداد كمية (SO_2) ، تزداد كمية (O_2).

- قيمة ثابت التوازن: زيادة درجة الحرارة يقلل من قيمة ثابت التوازن وذلك لزيادة قيمة المقام ونقص قيمة البسط.

(2) تأثير انقاص درجة الحرارة على:

- حالة التوازن: إنقاص درجة الحرارة يعني نقص مادة ناتجة لذلك سوف ينزاح التوازن نحو اليمين (باتجاه المواد الناتجة).
- كميات المواد المتفاعلة والناتجة: تزداد كمية (SO_3)، تنقص كمية (O_2)، تنقص كمية (SO_2)
- قيمة ثابت التوازن: نقص درجة الحرارة يزيد من قيمة ثابت التوازن وذلك لزيادة قيمة البسط ونقص قيمة المقام.

ج- تفاعلات لا ماصة ولا ناشرة للحرارة $\Delta H = 0$

في هذه الحالة عند زيادة أو نقص درجة الحرارة فإن ذلك لا يؤثر على حالة التوازن، ولا على كميات المواد المتفاعلة أو الناتجة، ولا على قيمة ثابت التوازن، لأن الحرارة ليست أحد المواد المتفاعلة أو الناتجة.

العلاقة بين ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الضغط وتغير طاقة جيبس

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$$

في حالة التوازن الكيميائي تكون قيمة تغير طاقة جيبس مساوية للصفر وبالتالي:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

مثال (14): ليكن لدينا التفاعل التالي:



$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

$P_{total} = 0.2118\ atm \qquad P_{NO_2} = 0.1168\ atm$

احسب تغير طاقة جيبس القياسية لتفكك N_2O_4 إلى NO_2 عند الدرجة (298 K).

الحل:

$$P_{tot} = \sum P_i \Rightarrow P_{tot} = P_{N_2O_4} + P_{NO_2}$$

$$P_{N_2O_4} = P_{tot} - P_{NO_2} \Rightarrow P_{N_2O_4} = 0.2118 - 0.1168 = 0.0950\ atm$$

$$K_p = \prod_{i=1}^{N} (P_i/P^\circ)^{\nu_i}$$

$$K_p = (0.1168/1)^2/(0.0950/1) = 0.144\ atm$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -8.314 \times 298 \ln(0.144) = 4.80\ KJ/mol$$

تأثير درجة الحرارة في ثابت التوازن الكيميائي :

يحدد تأثير درجة الحرارة في ثابت التوازن الكيميائي بقيمة (ΔH°) للتفاعل، وذلك وفقاً لمعادلة جيبس - هيلمهولتز، أي المعادلة التالية المطبقة عند ضغط ثابت :

$$d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{T^2}\right)dT$$

نستعيض ($\frac{\Delta G^\circ}{T}$) بالقيمة ($-RT\ln K$) في المعادلة السابقة، نجد عند ضغط ثابت :

$$d\left(\frac{-RT\ln K}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{T^2}\right)dT \Rightarrow d\ln K = \left(\frac{\Delta H}{RT^2}\right)dT \quad (*)$$

التي يمكن كتابتها بالشكل :

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

إذا كانت (ΔH°) غير تابعة لدرجة الحرارة يمكن مكاملة المعادلة ($*$)، ففي حالة التكامل المحدود بين درجتي الحرارة T_1 و T_2 نجد :

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

ويمكن الحصول على التكامل غير المحدود بالانطلاق مباشرة من المعادلة :

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

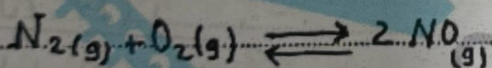
التي يمكن كتابتها بالشكل :

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (**)$$

تمثل هذه المعادلة علاقة خطية بين $\ln K$ و ($\frac{1}{T}$)، إذا كانت ΔH° و ΔS° غير تابعين لدرجة الحرارة، أي في الحالة التي تكون فيها ($\Delta C_p = 0$)، وذلك كما هو واضح وفقاً للمعادلتين :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2}\Delta C_p\,dT \quad , \quad \Delta S_2 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2}\Delta C_p\frac{dT}{T}$$

مثال (15) : احسب ΔH° و ΔS° للتفاعل :



$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$$

مستخدماً القيم التالية لثابت التوازن عند درجات الحرارة الموافقة :

$T(K)$	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600
$K\times10^{-4}$	2.31	4.08	6.86	11	16.9	25.1	36	50.3

الحل : ينشأ الخط البياني المعبّر عن العلاقة بين $\ln K$ و ($\frac{1}{T}$) فيلاحظ أنه خط مستقيم ميله ($-2.19\times10^4 K$) ومن ثم وفقاً للمعادلة ($**$) يكون :

$$-2.19\times10^4 = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \Rightarrow \Delta H^\circ = 2.19\times10^4\times8.314 = 181990 \approx 182k$$

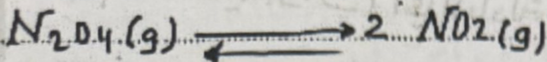
لتحديد الكمية ($\Delta S^\circ/R$)، نعوض في المعادلة ($**$) إحداثيات نقطة ما من المستقيم ولتكن الموافقة لدرجة الحرارة ($2000K$) مثلاً، كما نعوض قيمة الميل المحسوبة ($-\Delta H^\circ/R$) فنجد :

$$\ln(4.08\times10^{-4}) = \frac{-2.19\times10^4}{2000} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

(J/mol.K)

بحل هذه المعادلة نجد: $\Delta S^\circ / R = 3.13 \Rightarrow \Delta S^\circ = 3.13 \times 8.314 = 26.0$

مثال (16): إذا علمت أن قيمة الثابت K_p للتفاعل:



عند الدرجة (298K) يساوي (0.15)، احسب قيمته عند الدرجة (373K)، مع العلم أن: $\Delta H_{f,N_2O_4} = 9.2\ kJ.mol^{-1}$ و $\Delta H_{f,NO_2} = 33.2\ kJ.mol^{-1}$ وعلى اعتبار أن المحتوى الحراري للتفاعل غير تابع لدرجة الحرارة والغازين المشاركين مثاليين

الحل: (انتالبية التفاعل) $\Delta H^\circ = \Sigma \Delta H_{prod} - \Sigma \Delta H_{react}$ ($kJ \times 1000 \rightarrow J$)

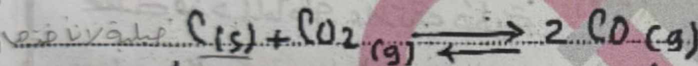
$$\Delta H^\circ = 2 \times 33200 - 9200 = 57200\ Joul$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ (T_2 - T_1)}{R T_1 T_2}$$

$$\ln \frac{K_2}{0.15} = \frac{57200(373-298)}{8.314(298)(373)} \Rightarrow K_2 = 15.6$$

التوازن الكيميائي في التفاعلات اللامتجانسة:

هناك تفاعلات كيميائية كثيرة تصل إلى حالة التوازن ولكنها غير متجانسة، أي تتألف من طورين أو أكثر.

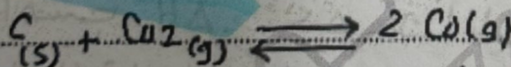


تكتب علاقة ثابت التوازن الكيميائي بدلالة التراكيز والضغوط لهذا التفاعل الكيميائي بالشكل:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} \quad , \quad K_p = \frac{P^2_{(CO)}}{P_{(CO_2)}}$$

نلاحظ عدم احتواء هاتين العلاقتين على تراكيز المواد الصلبة.

مثال (17):



يتفاعل الفحم الصلب مع غاز ثاني أوكسيد الكربون وفقاً للمعادلة السابقة عند درجة حرارة (1000°C) وتحت ضغط كلي (20 atm)، فإذا كانت النسبة المئوية المولية لغاز ثاني أوكسيد الكربون تساوي (12.5%)، والمطلوب:

(1) احسب ثابت التوازن الكيميائي بدلالة الضغط الحاصل عند الدرجة (1000°C) وضغط 20atm.

(2) ما هي نسبة غاز ثاني أوكسيد الكربون عندما تصبح قيمة الضغط الكلي (40 atm).

الحل: نحسب الضغوط الجزئية لغازي CO_2 و CO من قانون دالتون في الضغوط الجزئية

(قانون دالتون) $P_i = X_i P_t \Rightarrow P_t = \Sigma P_i \Rightarrow 20\ atm = P_{CO_2} + P_{CO} \Rightarrow$

(دالتون) $P_{CO_2} = X_{CO_2} \times P_{Total} \Rightarrow P_{CO_2} = \left(\frac{12.5}{100}\right) \times 20 = 2.50\ atm$

$P_{CO} = P_{tot} - P_{CO_2} \Rightarrow P_{CO} = 20 - 2.50 = 17.5\ atm$

$K_p = (P_{(CO)}^2 / P_{(CO_2)}) = (17.5)^2/(2.50) = 122.5$

(2) لنفرض أن ضغط غاز أول أوكسيد الكربون يساوي (X) فيكون:

$P_{CO_2} = (40 - X)$, $K_p = \frac{X^2}{(40-X)} = 122.5 \Rightarrow X^2 = (40-X) \times 122.5$

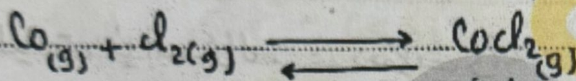
$X^2 = 4900 - 122.5 \Rightarrow X^2 + 122.5X - 4900 = 0$

وبحل هذه المعادلة نجد: $P_{CO} = X = 31.25 \Rightarrow P_{CO_2} = 40 - 31.25 = 8.75$

(نسبة غاز CO_2 عند الضغط الكلي 40 atm) $CO_2\% = \frac{8.75}{40} \times 100 = 21.875 \simeq 22\%$

مثال (18): وضع (0.57 atm) من غاز الكلور مع (0.56 atm) من غاز أول أوكسيد الكربون في إناء وحدث بينهما تفاعل، وعند التوازن كان الضغط الكلي لمزيج الغازات المتفاعلة والناتجة (0.93 atm). احسب ثابت التوازن (K_p) علماً أن التفاعل الحادث تمثله المعادلة التالية:

الحل:



$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_{2(g)}$

	CO	Cl_2	$COCl_2$
الضغط قبل التفاعل	0.56	0.57	Zero
التغير في الضغط	−X	−X	+X
الضغط عند التوازن	0.56−X	0.57−X	X

وحسب قانون دالتون للضغوط الجزئية الذي ينص على أن الضغط الكلي لمزيج غازات يساوي مجموع الضغوط الجزئية:

$P_{total} = P_{CO} + P_{Cl_2} + P_{COCl_2}$

$0.73 = (0.56 - X) + (0.57 + X) + X \Rightarrow X = 0.4$

والآن يمكن التعويض عن قيمة (X) لإيجاد الضغط عند التوازن:

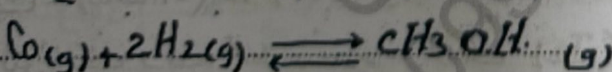
$P_{CO} = 0.56 - X \Rightarrow P_{CO} = 0.56 - 0.4 = 0.16\ atm$

$P_{Cl_2} = 0.75 - X \Rightarrow P_{Cl_2} = 0.57 - 0.4 = 0.17\ atm$

$P_{COCl_2} = X = 0.4\ atm$

$K_p = \frac{P_{COCl_2}}{P_{CO} \times P_{Cl_2}} = \frac{0.4}{(0.16)(0.17)} = 14.7$

مثال (19): يمكن تحضير الكحول المثيلي CH_3OH عند الدرجة 700°C حسب التفاعل التالي:



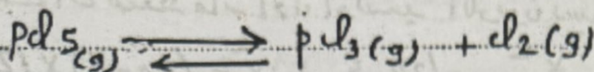
$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$

ولقد وجد أن تراكيز المواد عند التوازن: $[CH_3OH] = 0.05M$, $[CO] = 0.03M$, $[H_2] = 0.075M$ احسب K_c ثم احسب K_p

$K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2} = \frac{0.05}{(0.03)(0.075)^2} = 296.3$, $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, $\Delta n = 1 - 3 = -2$

$K_p = K_c (RT)^{-2} \Rightarrow K_p = \frac{K_c}{R^2 T^2} = \frac{296.3}{(0.082)^2 (700+273)^2} = 0.05$

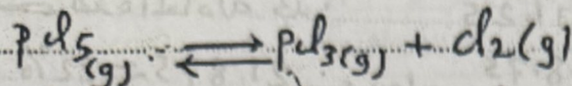
مثال (20): وضعت كمية مقدارها (2 mole) من غاز (PCl_5) في وعاء حجمه (4L) وتتفكك عند الدرجة (200°c) حسب المعادلة التالية:



$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

وجد أن كمية (PCl_5) عند التوازن تساوي (1.5 mole). احسب قيمة ثابت التوازن K_c.

الحل:



	$PCl_{5(g)}$	$\rightleftharpoons PCl_{3(g)}$	$+ Cl_{2(g)}$
المعادلة			
عدد المولات قبل التفاعل	2	0	0
عدد مولات المواد المتفاعلة والناتجة	$-X$	X	X
عدد المولات المتبقية عند التوازن	$2-X$	X	X
التركيز عند التوازن	$\frac{2-X}{4}$	$\frac{X}{4}$	$\frac{X}{4}$

من المعطيات في السؤال: عدد مولات PCl_5 عند التوازن = 1.5 mole

ومن الجدول: (عدد مولات PCl_5 عند التوازن = $2-X$

$\therefore 2-X = 1.5 \Rightarrow X = 2-1.5 = 0.5$

وبعد أن توصلنا إلى قيمة (X) يمكننا معرفة تراكيز المواد عند التوازن كما يلي:

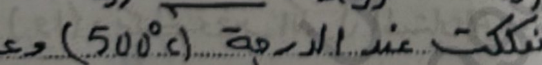
$[Cl_2] = \frac{X}{4} = \frac{0.5}{4} = 0.125\ M$

$[PCl_3] = \frac{X}{4} = \frac{0.5}{4} = 0.125\ M$

$[PCl_5] = \frac{2-X}{4} = \frac{2-0.5}{4} = 0.375\ M$

$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(0.125)(0.125)}{0.375} = 0.0417$

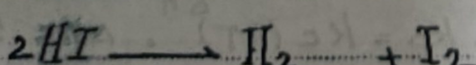
مثال (21): حسب التفاعل المتوازن التالي:



$$2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$$

وضع (1 mole) من (HI) في وعاء حجمه (1L) وتتفكك عند الدرجة (500°c) وعند التوازن وجد أن عدد مولات (I_2) تساوي (0.12 mole). احسب قيمة ثابت التوازن (K_c) لهذا التفاعل.

الحل:



	$2HI$	$\rightleftharpoons H_2$	$+ I_2$
المعادلة			
عدد المولات قبل التفاعل	1	0	0
التغير في عدد المولات	$-2X$	$+X$	$+X$
عدد المولات المتبقية عند التوازن	$1-2X$	X	X
التركيز عند التوازن (لأن الحجم (1L))	$1-2X$	X	X

ومن المعطيات في السؤال: عدد مولات I_2 عند التوازن = 0.12

ومن الجدول: (عدد مولات I_2 عند التوازن = x) ⇐ $x = 0.12$ ∴

وبعد أن توصلنا إلى قيمة x يمكننا معرفة تراكيز المواد عند التوازن كما يلي:

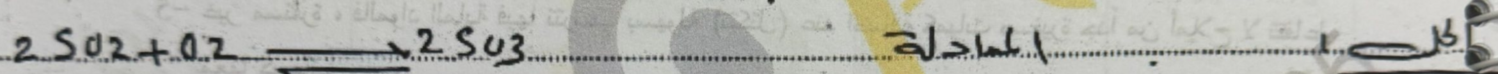
$[HI] = 1 - 2x = 1 - (2 \times 0.12) = 0.76\ M$

$[H_2] = x = 0.12\ M$ ، $[I_2] = x = 0.12\ M$

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{0.12 \times 0.12}{(0.76)^2} = 0.025$$

مثال (22): وضع في وعاء حجمه (1L) كمية قدرها (6 mole) من SO_2 و (4 mole) من (O_2) وعند التوازن وجد أن كمية (SO_3) تساوي (4 mole).

احسب قيمة ثابت التوازن (K_c) لهذا التفاعل.



الحل: المعادلة: $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$

	$2SO_2$	O_2	$2SO_3$
عدد المولات قبل التفاعل	6	4	0
عدد مولات المواد المتفاعلة والناتجة	2x	x	2x
عدد المولات المتبقية عند التوازن	6−2x	4−x	2x
التراكيز عند التوازن (لاحظ الحجم 1L)	6−2x	4−x	2x

ومن المعطيات في السؤال: (عدد مولات SO_3 عند التوازن = 4 mole)

ومن الجدول: عدد مولات (SO_3) عند التوازن = 2x

∴ $2x = 4 \Rightarrow x = \frac{4}{2} = 2$

وبعد أن توصلنا إلى قيمة (x) يمكننا معرفة تراكيز المواد عند التوازن كما يلي:

$[SO_2] = 6 - 2x \Rightarrow [SO_2] = 6 - 2(2) = 2\ M$

$[O_2] = 4 - x \Rightarrow [O_2] = 4 - 2 = 2\ M$

$[SO_3] = 2x \Rightarrow [SO_3] = 2 \times 2 = 4\ M$

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{(4)^2}{(2)^2(2)} = 2$$

المطلوب: الفصل الثالث ترموديناميك
الفصل الرابع التوازن الكيميائي
الخامس الامتزاز
السادس الكيمياء الكهربائية

الفصل الخامس

المجموعات الغروية مميزاتها وأهميتها

5- ماهي الكيمياء الغروية

لقد كانت الكيمياء الغروية في بداية نشوؤها تشكل فرعاً من فروع الكيمياء الفيزيائية ولكن نظراً للأهمية الكبيرة التي تتمتع بها الجمل الغروية والعمليات الغروية في مختلف مجالات التكنولوجيا ونظراً لأنها نمت مع مرور الزمن نمواً سريعاً ، كان لا بد لها أن تنفصل وتصبح علماً مستقلاً . ومن الصعب جداً في الوقت الحاضر إيجاد أي مجال من مجالات الزراعة والصناعة، لا تدخل فيه الجمل الغروية والعمليات الغروية .

خواص الجمل الغروية :

1- بعثرة الضوء المار فيها (تبدد) .

2- انتشار جسيمات المادة المحلولة فيها ببطء شديد .

3- تمتاز بضغط حلولي صغير جداً .

4- يمكن تنظيفها بالحلول ، حيث أن جسيماتها لا تمر عبر الأغشية نصف النفوذة التي تمرر الشوائب .

5- غير مستقرة ، فالمواد المابة فيها تترسب بسهولة (تتكتل) عند اضافة كميات صغيرة جداً من أملاح لا تتفاعل معها كيميائياً .

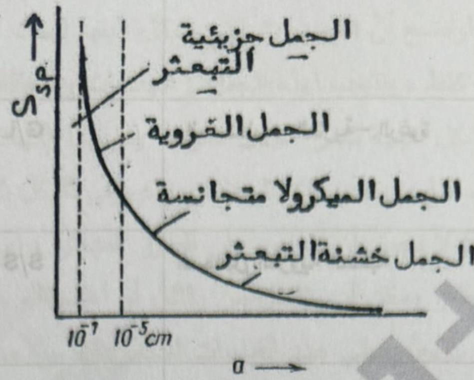
6- تمتاز المحاليل الغروية بظاهرة تسمى الالكتروفريز (الرحلان الكهربائي)، *Electrophoresis* ، وهو انتقال الجسيمات الغروية في المجال الكهربائي إلى أحد الاقطاب ، مما يشير إلى شحنتها الكهربائية .

تتميز الحالة الغروية بتبعثر محدد للمادة . فالمادة في هذه الحالة تكون منقسمة إلى جسيمات صغيرة للغاية لا ترى بالمجهر الضوئي . غير أنها تفوق بأبعادها أبعاد الجزيئات العادية .وبما أن المادة المنقسمة توجد دائماً في وسط ما لذا فإنَّ خواص هذه المادة لا يمكن دراستها منفصلة عن هذا الوسط . وبالتالي ، فإنَّ الجمل الغروية أو المبعثرة تتألف من طورين أو أكثر ، **أي أنها جمل غير متجانسة** .

لقد اصطلح على تسمية الطور الذي يتألف من الجسيمات الدقيقة المنفصلة باسم **الطور المبعثر** (dispersion phase) ويسمى الطور الذي تتوزع فيه تلك الجسيمات **بوسط التبعثر** (dispersion medium) .

تدرس الكيمياء الغروية خواص الجمل المبعثرة (dispersion systems) والحوادث الفيزيائية التي تحصل فيها ، وخصوصاً ما اتصل منها بالسطوح الفاصلة بين الأطوار كالتكتل (Coagulation)، والتبلل(wetting) والامتزاز (Adsorption) ، والتبلل والالتصاق والرحلان الكهربائي (Electrophoresis) .

لذلك تعرف الكيمياء الغروية بأنها العلم الذي يهتم بدراسة خواص الجمل المبعثرة والظواهر السطحية .



الشكل (1.5) العلاقة بين السطح النوعي للجسيمات S_{sp} وأبعادها (a)

2-5 تصنيف الجمل المبعثرة :

1-التصنيف وفقاً لدرجة التبعثر :

تسمح أبعاد الجسيمات في تقسيم الجمل المبعثرة إلى ما يلي :

أبعاد (cm) الجسيمات	$>10^{-4}$	$10^{-4}-10^{-5}$	$10^{-5}-10^{-7}$
الجملة ←	ضعيفة (خشنة درجة التبعثر) مساحيق، معلقات ، مستحلبات ،الطحين	متوسطة درجة التبعثر (ميكرو غير متجانسة)،القهوة سريعة التحضير ، بودرة السكر	عالية درجة التبعثر "غروية" حلالات حموض السيليكون، زجاج الياقوت

2- التصنيف حسب الحالة التجمعية للطور المبعثر ووسط التبعثر:

تقسم الجمل المبعثرة تبعاً للحالة التجمعية إلى تسعة أنماط (الجدول I) يرمز عادة إلى كل نمط منها بطريقة مختصرة على شكل كسر .

يشار إلى الحالة الفيزيائية للمادة بالحرف الأول من اسمها (G)gas , (L) Liquid , (S) Solid ويوضع رمز الطور المبعثر في بسط الكسر ، ورمز وسط التبعثر في مقامه .

إنَّ الشرط الأساسي لتشكل الجملة المبعثرة هو الانحلالية المحدودة لمادة الطور المبعثر في وسط التبعثر. لذلك فإنَّ الجملة (G / G) تسقط عادة من التصنيف وذلك بسبب انحلالية الغازات المتبادلة غير المحدودة .

الجدول (I) أنماط الجمل المبعثرة

	وسط التبعثر	الطور المبعثر	رمز الجملة	نمط الجملة	بعض الأمثلة
1	سائل	صلب	S/ L	حلالات – معلقات	المعلقات في المياه الطبيعية – حلالات المعادن في الماء

2	سائل	سائل	L / L	مستحلبات ، تكرير النفط	الحليب ، النفط ، المايونيز، زيوت التشحيم
3	سائل	غاز	G/L	المستحلبات الغازية– الرغوة	المشروبات الغازية ، رغوة الصابون، رغوة التطويف ، الكريما المخفوقه
4	صلب	صلب	S/S	المحاليل الغروية الصلبة	السبائك ، الأحجار الكريمة ، الزجاج الملون ،الفلزات ،الفولاذ– الاسفلت
5	صلب	سائل	L/S	المستحلبات الصلبة	الزبدة ،هلام السيليكا ، نواتج البراكين ، الخشب ، عالم النبات
6	صلب	غاز	G/S	الرغويات الصلبة – الأجسام المسامية	الخبز ، الجبنة ، الزجاج الرغوي ، الفحم المنشط
7	غاز	صلب	S/G	حلالات دخانية (غبار، دخان)	الدخان و الغبار في الفضاء– الطحين والمواد الغذائية المطحونة، التربة ،
8	غاز	سائل	L/G	حلالات ضبابية	الضباب – الغيوم، وقود المحرك في حجرة الاحتراق
9	غاز	غاز	G/G	الجمل التي تحدث فيها تقلبات الكثافة، قليلة الاحتمال	الغلاف الجوي للأرض

3– التصنيف حسب التأثير المتبادل بين الأطوار :

إنَّ التأثير المتبادل بين مواد الطور المبعثر ووسط التبعثر نتيجة القوى الجزيئية على الحدود الفاصلة بين الأطوار يحدث دائماً ، غير أنَّ درجة شدته ليست واحدة .

تقسم الجمل المبعثرة تبعاً لذلك إلى جمل ولوعة بالمذيب (lyophilic) وأخرى كارهة للمذيب(Lyophobic) . تمتاز الجمل الأولى بشدة التأثير المتبادل بين جسيمات مادة الطور المبعثر والوسط ، بسبب توافق القطبية . تتصف الجمل الولوعة بالمذيب بأنها مستقرة ترموديناميكياً وتمتاز بقدرتها على التبعثر التلقائي .وكمثال عليها نذكر محاليل البوليمرات حيث m – كتلة الطور المبعثر.

4– التصنيف وفقاً للتأثير المتبادل بين الجسيمات :

تقسم الجمل المبعثرة تبعاً لهذا التصنيف إلى جمل طليقة وجمل متماسكة التبعثر .

ينتسب للجمل طليقة التبعثر الجمل التي لا تملك بنية والتي لا تكون جسيمات الطور المبعثر فيها مرتبطة مع بعضها البعض بشبكة متصلة واحدة وتكون قادرة على الانتقال بحرية داخل وسط التبعثر تحت تأثير الحركة البراونية وقوى الجاذبية . وإنَّ مثل هذه الجمل لا تبدي مقاومة ضد قوة الإجهاد المطبق ، وهي تملك قدرة على الجريان وكافة الخواص الأخرى التي تميز السوائل العادية . ينتسب لهذا النوع من الجمل ، الحلالات السائلة والمعلقات الممددة بقدر كاف والمستحلبات وكذلك الحلالات الهوائية .

وفي الجمل متماسكة التبعثر ، ترتبط الجسيمات مع بعضها البعض تحت تأثير القوة الجزيئية وتشكل مع وسط التبعثر شبكات فراغية متميزة أو هياكل (بنيات) . ومن الواضح أنّ الجسيمات التي تشكل البنية ليست قادرة على الانتقال بالنسبة لبعضها البعض وتستطيع أن تقوم بحركات اهتزازية فقط . ينتسب لهذه الجمل : الهلامات والمعلقات المركزة (المعاجين) والمستحلبات والرغويات المركزة . يمكن للهلامات أن تتشكل نتيجة تخثر الجمل الغروية وترسبها (الهلامات المتخثرة) ، وتتشكل أيضاً نتيجة التجاذب الجزيئي الذي يحدث في أماكن مستقلة من جسيمات الحلالة ويؤدي إلى تشكل شبكات رخوة نسبياً (الهلامات السائلة) .

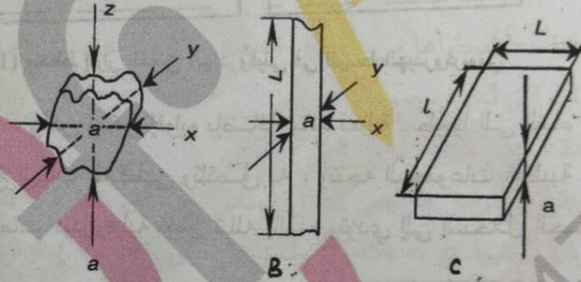
5- **التصنيف وفقاً لمظهر الطور المبعثر** : لا يجوز أن نتصور بأن الطور المبعثر ، أي المادة المنقسمة ، لها شكل وحيد فقط هو جسيمات ذات قياسات محددة . فهذا الطور يمكن أن يتشكل من رقائق أو أغشية أو خيوط أو شعيرات . ويرتكز الأساس في تصنيف الجمل المبعثرة وفقاً لمظهر الطور المبعثر على عدد القياسات لمجموعة مميزة من الأبعاد الشكل(2.5). وينبغي أن نعتبر الأبعاد المميزة ، تلك التي تحدد درجة التبعثر .

يميز عادة بين النماذج الثلاثة التالية للطور المبعثر (الشكل2.5):

1- ثلاثي الأبعاد (جسيمات ، قطيرات ، فقاعات)

2- ثنائي الأبعاد (خيوط ، ألياف ، شعيرات ، مسامات)

3- أحادي البعد (أغشية ، صفائح ، شرائط) .



الشكل (2.5)

3.5 المساحيق Powders:

إن الكثير من المواد المستعملة في الصناعة والزراعة والعديد من المنتجات الغذائية والسلع الصناعية هي مساحيق ، مثال ذلك : الطحين وهباب الفحم والمواد الحاكة والأصبغة الجافة ومواد البناء المتنوعة (الحوار ، الجير) والأسمدة الكيميائية والمستحضرات الدوائية ومنتجات الزينة والتجميل .. الخ .

يتم الحصول على المساحيق بطريقتين : طريقة البعثرة وطريقة التكثيف.

4.5 المعلقات Suspensions :

عبارة عن جمل مبعثرة خشنة درجة التبعثر طورها المبعثر صلب ووسط تبعثرها سائل وبعبارة أخرى المعلقات هي مساحيق معلقة في سائل . المعلقات غير مستقرة ترسبياً ، فجسيماتها تترسب تحت تأثير قوى الجاذبية ، ولكنها يمكن أن تكون مستقرة أو غير مستقرة تجمعياً ، فالمعلقات المستقرة تجمعياً تترسب جسيماتها منفصلة عن بعضها ، أما غير المستقرة تجمعياً فتتجمع تحت تأثير قوى التجاذب الجزيئية وتترسب بسرعة . تكتسب المعلقات الثبات التجمعي عندما تكون جسيماتها محاطة بغمامة من المذيب أي محاطة بغمامة من جزيئات وسط التبعثر ، تمنع التحام جسيماتها مع بعضها ، وتعتبر هذه الغمامة عاملاً من عوامل استقرار المعلقات الممددة .

لكي تتشكل هذه الغمامة لا بد من أن يبلل وسط التبعثر جسيمات الطور المبعثر بشكل جيد ، لذلك تكون معلقات المساحيق

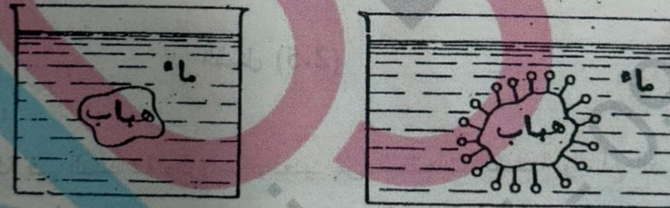
الهيدروفيلية ($Al_2O_3, BaSO_4, CaCO_3$ ...الخ) في الماء ومعلق هباب الفحم الهيدروفوبي في البنزن مستقرة تجمعياً ، وذلك لأن الماء يبلل جيداً المساحيق المعدنية ، والسائل اللاقطبي (البنزن) يبلل هباب الفحم . إذا كان التبلل غير كافٍ فإن غمامة المذيب لا تتشكل مما يؤدي إلى تخثر الجملة .

إن معلقات المساحيق الهيدروفيلية في السوائل غير القطبية (الفحوم الهيدروجينية) غير مستقرة تجمعياً ، فالجسيمات فيها تتخثر وتشكل كتلاً كبيرة مما يؤدي لأن يترسب المعلق بسرعة كبيرة ، مثال ذلك معلقات أوكسيد الحديد أو أكسيد الألمنيوم في البنزن . ولكن من الممكن إقرار هذه المعلقات وذلك بإضافة مادة فعالة كحمض الزيت (**Oleic acid**) إلى البنزن ، حيث تمتز جزيئات الحمض على سطوح جسيمات المساحيق الهيدر وفيلية موجهة قسمها القطبي ($COOH$) باتجاه السطح القطبي لجسيمة المسحوق وتلتصق به ، أما السلسلة الهيدروكربونية غير القطبية فتنغمس في وسط التبعثر غير القطبي – البنزن (الشكل **1.5**) إن هذا السطح يتبلل جيداً بالبنزن ، لذلك يتشكل حول جسيمة (Al_2O_3) غمامة من المذيب تقيه من التخثر .



الشكل (1.5) مخطط إقرار المعلق الهيدروفيلي في الوسط الهيدروكربوني

إن معلق الهباب في الماء غير مستقر أيضاً . ولكن يمكن إقراره بإضافة مادة فعالة سطحياً إلى الماء . وفي هذه الحالة تتجه السلاسل الهيدروكربونية اللاقطبية باتجاه سطح الهباب اللاقطبي وتلتصق به ، وتتجه المجموعات القطبية نحو الخارج منغمسة في الماء وتشكل على سطح جسيمات الهباب غمامات هيدروفيلية تؤمن تبلله بالماء وتؤدي إلى استحلال الجسيمات (الشكل **2.5**) .



الشكل (2.5) مخطط إقرار المعلقات الهيدروفوبية في الماء

وهكذا فإن معلقات المساحيق القطبية في السوائل القطبية ومعلقات المساحيق اللاقطبية في السوائل اللاقطبية تكون مستقرة تجمعياً ويمكن إقرار المعلقات في الأوساط المختلفة بإضافة مادة فعالة سطحياً قابلة للذوبان في وسط التبعثر . فعندما تمتز هذه المادة على سطوح الجسيمات ، تعمل على موازنة الفرق في القطبية بين الجسيمات والوسط ، وتسهل تشكل غمامة الاستحلال حول جسيمات الطور المبعثر .

5.5 المستحلبات Emulsions

المستحلبات جمل مبعثرة خشنة درجة التبعثر ، تتألف من سائلين غير قابلين للتمازج مع بعضهما ، ويكون أحدهما موزعاً في السائل الآخر على شكل قطيرات صغيرة تنحصر أبعادها بين $10^{-5}\,cm$ ، و $10^{-3}\,cm$، لذا يمكن مراقبة هذه القطيرات بالمجهر العادي . ويفرق عادة بين نمطين أساسيين للمستحلبات :

1) المباشرة : وهي مستحلبات الزيت في الماء $\left(\frac{O}{W}\right)$، وفيها تكون قطيرات الزيت (الطور المبعثر) موزعة في الماء (وسط التبعثر) ، مثال على ذلك : الحليب ، القشدة

2) العكسية : وهي مستحلبات الماء في الزيت $\left(\frac{W}{O}\right)$. وفيها تكون قطيرات الماء (الطور المبعثر) موزعة في الزيت (وسط التبعثر) ، مثال على ذلك : (المار غرين ، السمنة ، النفط).

ويمكن تحديد نمط المستحلب بسهولة عن طريق تعيين خواص وسط التبعثر فيه :

1 – طريقة التحام قطرة المستحلب مع قطرة الماء أو السائل اللاقطبي : توضع قطرتان صغيرتان من المستحلب ومن السائل متجاورتين على صفيحة نظيفة من الزجاج، ثم تجعل الصفيحة بوضع مائل ويراقب سلوك القطرتين ، هل ستتمازجان عند تماسهما أم لا . إن تمازج القطرتين يعني أن السائل المأخوذ هو عبارة عن وسط التبعثر للمستحلب المدروس .

2 – عند وضع قطرة من المستحلب على صفيحة مطلية بالبارافين ، فإن هذه القطرة سوف تنساب على السطح إذا كان وسط التبعثر هو الزيت .

3– قياس الناقلية الكهربائية : تدل القيم الكبيرة للناقلية الكهربائية على أن المستحلب هو من النمط (زيت في الماء)، أي إن وسط التبعثر فيه هو الماء . أما القيم الصغيرة للناقلية فتدل على أن المستحلب هو من النمط (ماء في الزيت) .

4– طريقة التلوين : وتعتمد على استخدام الأصبغة التي تذوب في الماء أو في الزيت، فإذا كان الزيت هو الطور المبعثر ، فإن استخدام صباغ يذوب في الزيت (مثل سودان III) سيلون قطيرات الزيت . يفضل أن تجري المراقبة في هذه الحالة تحت المجهر .

يميز بين المستحلبات عادة تبعاً لمحتواها من الطور المبعثر ، ويعبر عن هذا المحتوى بالتركيز الحجمي للمستحلب φ، وبناء على ذلك تقسم المستحلبات إلى ثلاث مجموعات :

1) مستحلبات ممددة : وفيها يكون $\varphi < 1\%$.

2) مستحلبات مركزة : ويتراوح التركيز الحجمي للطور المبعثر φ بين 1% و 74% ، أي أن : $1\% \langle \varphi \langle 74\%$

3) مستحلبات عالية التركيز: وفيها $\varphi > 74\%$ (وقد يصل حتى 99.7%) ، الزبدة ، المارغرين ، الكريمات المختلفة

$$\varphi = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \times 100 = \frac{V_1}{V} \times 100 = \frac{V_d}{V_d + V_m} \times 100$$

φ– التركيز الحجمي (نسبة الطور المبعثر في المستحلب) ، V_1 – حجم الطور المبعثر ، V_2 – حجم وسط التبعثر ، V– الحجم الكلي . V_d ـ حجم الطور المبعثر ، V_m – حجم وسط التبعثر .

تسمى عملية تشكل المستحلبات بالاستحلاب ويمكن تنفيذ هذه العملية باستخدام إحدى الطريقتين : التبعثر والتكثيف .ويتم الحصول على المستحلبات عادة بطريقة التبعثر ، أي بعثرة أحد السائلين في السائل الآخر . أما طرائق التكثيف ، كطريقة استبدال المذيب ، فإنها أقل استخداماً .

تؤدي عملية الاستحلاب إلى زيادة السطح الفاصل بين الطورين بمقدار ΔS ، الأمر الذي يؤدي إلى زيادة الطاقة السطحية أيضاً بالمقدار ΔG^S ، وهذه الزيادة تساوي : $\Delta G^S = \sigma.\Delta S$

إن المستحلبات ، مثلها مثل جميع الجمل المبعثرة الأخرى (الغروية والميكرو غير متجانسة) ، ليست مستقرة تجمعياً بسبب وجود الفائض الكبير من الطاقة الحرة على السطح الفاصل بين الطورين . وبما أن الجمل التي تملك احتياطياً كبيراً من الطاقة الحرة هي جمل غير متوازنة وغير مستقرة ترموديناميكياً ، لذلك تحدث في مثل هذه الجمل ، وفقاً للمبدأ الثاني في الترموديناميك ، عمليات تلقائية تسير في الاتجاه المؤدي إلى تناقص الطاقة الحرة : $G^S = \sigma.S \rightarrow \min$

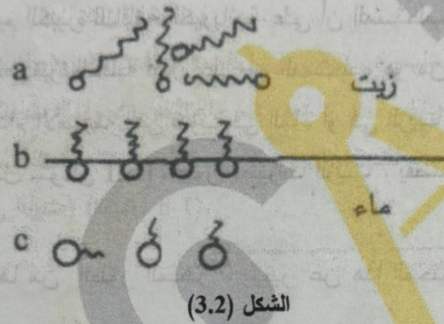
يمكن أن يحدث تناقص في الطاقة الحرة نتيجة عمليتين تلقائيتين :

1) . تناقص السطح الفاصل بين الطورين $(S \rightarrow \min)$ وذلك عند التحام القطيرات المستقلة مع بعضها بعضاً ، (عملية التمازج) . وتؤدي عملية التمازج إلى فقدان الجملة لثباتها التجمعي وتترافق عادة بفقدان الجملة لثباتها الترسبي أيضاً ، حيث يتنضد المستحلب تدريجياً إلى طبقتين غير قابلتين للامتزاج مع بعضهما .

2) تناقص التوتر السطحي على الحدود الفاصلة بين الطورين السائلين ($\sigma \to min$) إلى قيم منخفضة نسبياً ، وذلك عند امتزاز المواد – المقرات على سطوح القطيرات يسمى المقر في هذه الحالة باسم عامل الاستحلاب (emulgator) .

يتبين إذاً أن استقرار المستحلب يزداد عند إدخال المكون الثالث ، ونعني به عامل الاستحلاب ، إلى الجملة . إن وجود هذا المكون ضروري أيضاً من أجل تشكيل المستحلبات كوجود العامل المقر عند تحضير الجمل الغروية بشكل عام . لذا لا بد من أن تجري عملية تحضير المستحلبات بطريقة التشتيت بوجود عوامل الاستحلاب ، ذلك لأنها تخفض قيمة التوتر السطحي على الحدود الفاصلة بين السائلين .

إن المواد التي تقوم بدور عوامل الاستحلاب متنوعة ، ويمكن أن تقسم إلى ثلاث فئات :



الشكل (3.2)

سلوك جزيئات عامل الاستحلاب الديفيلية ذات الاتزان المختلف

a– جزيئات يتفوق فيها الجذر الهيدروكربوني

b– جزيئات ذات اتزان جيد

c– جزيئات تتفوق فيها المجموعة القطبية

1 . المواد الفعالة سطحياً ذات الجزيئات الديفيلية (غير متناظرة) والمواد الفعالة التي تحتوي في جزيئاتها على مجموعات قطبية متأينة (الصوابين بالمعنى الواسع لهذه الكلمة) والكهرليتات .

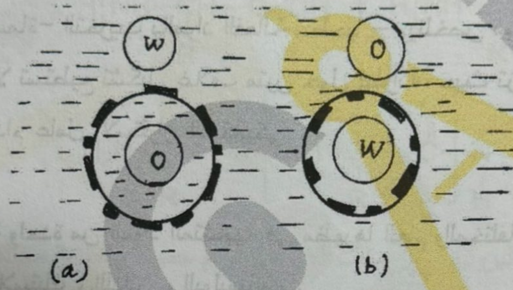
2 . المركبات كبيرة الوزن الجزيئي .

3 . المساحيق الصلبة عالية درجة التبعثر .

عندما تمتز جزيئات المواد الفعالة سطحياً(surfactants)على الحدود الفاصلة بين الطورين تخفض التوتر السطحي البيني ، لكن لكي يكون عامل الاستحلاب فعالاً سطحياً على حدود الفصل بين الطورين السائلين ، يجب أن يملك ألفة متكافئة نحو كلا الطورين (الشكل 3.2-b) . فإذا كانت الألفة مختلفة ، فإن عامل الاستحلاب سينتقل من حدود الفصل إلى الطور الذي تكون الفته نحوه أكبر (الشكل 3.2-a,c) .

يستخدم من أجل تقييم شدة التأثير المتبادل بين عامل الاستحلاب والوسطين القطبي واللاقطبي (الفته نحو كل من الوسطين) المقدار نصف التجريبي المسمى بالتوازن المحب للماء – المحب للزيت (HLB)Hydrophile-lipophile Balance للمواد الفعالة سطحياً . فالمواد التي تكون من أجلها قيم HLB صغيرة (2-6) تنحل بصورة أفضل في الأوساط العضوية ، لذلك فهي تثبت المستحلبات من النمط $\left(\frac{W}{O}\right)$ ،(العكسية) بينما عندما تكون قيم HLB كبيرة (8-20) ، فإن المواد الفعالة تنحل أفضل في الماء وهي تثبت المستحلبات من النمط $\left(\frac{O}{W}\right)$ ، (المباشرة) .

1.5.5**عوامل الاستحلاب الصلبة** : يمكن للمساحيق الصلبة أن تقوم بدور عوامل الاستحلاب عندما تكون أبعادها أقل من أبعاد قطيرات المستحلب . يرتكز تأثير عوامل الاستحلاب الصلبة على ظاهرة التبلل الانتقائي لجسيمات المسحوق بالماء وبالزيت ، فالمساحيق الهيدروفيلية (المحبة للماء) تتبلل جيداً بالماء (صوابين المعادن القلوية احادية التكافؤ (زيتات الصوديوم) ، البروتينات ، الغضار ، البنتونيت ، الكاؤولين ، بعض الأكاسيد Al_2O_3 ، Fe_2O_3) ، الكربونات ($CaCO_3$) ، والكبريتات (SO_4^{-2}) ، ولهذا فإنها تتثبت من جهة الطور المائي . تتشكل الطبقة الواقية من هذه الجسيمات في حالة المستحلبات المباشرة من جهة وسط التبعثر (من الخارج)، (الشكل 4.2-a) ، ويكون مفعول الاستقرار جيداً . أما في حالة المستحلبات العكسية (ماء في زيت) ، فتكون طبقة الدقائق ، من جهة الطور المبعثر (من الداخل)، (الشكل 4.2-b)، ويكون مفعول الاستقرار سيئاً .

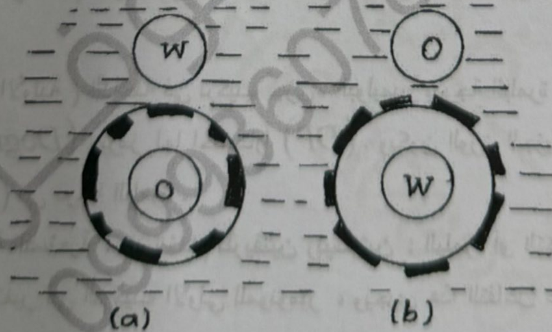


الشكل (4.2)

وقاية المستحلبات من التكتل بواسطة المساحيق الهيدروفيلية المحبة للماء

a- مستحلب مباشر ، b- مستحلب عكسي

ويحدث التوجه في حالة الجسيمات الهيدروفوبية (الكارهة للماء) ، (هباب الفحم ، وسلفيدات المعادن الثقيلة MoS_2 , PbS ، الشمع ، ودقائق الاسفلت ، ....الخ) التي لا تتبلل بالماء وإنما تتبلل بالزيت ، بطريقة معاكسة لما هو مبين في الشكل (5.2) ، بمعنى أن هذه الجسيمات تحيط بسطح الزيت . ففي حالة المستحلبات المباشرة ، توجد طبقة الجسيمات للمساحيق الصلبة الهيدروفوبية من جهة الطور المبعثر (من الداخل)، (ومفعولها ضعيف)، وتوجد طبقة الجسيمات للمساحيق الهيدروفوبية من جهة وسط التبعثر (من الخارج) في المستحلبات العكسية وتحمي المستحلب جيداً من التكتل و الاندماج ، ويكون مفعول الاستقرار جيداً . يبين الشكل (5.2) توضع جسيمات المساحيق الهيدروفوبية في المستحلبات المباشرة و العكسية .

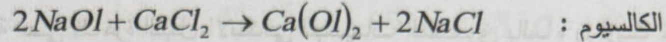


الشكل (5.2)

وقاية المستحلبات من التكتل بواسطة المساحيق الهيدروفوبية الكارهة للماء

a- مستحلب مباشر ، b- مستحلب عكسي

عند تغيير تركيب عامل الاستحلاب ، يتغير نمط المستحلبات ويحدث ما يسمى بانقلاب طوري المستحلب ، وهكذا نرى أن المستحلب من النمط " زيت في الماء " الذي تقره زيتات الصوديوم يتحول إلى مستحلب من النمط

(ماء في الزيت) عند إدخال زيتات الكالسيوم أو أي مادة تستطيع تغيير طبيعة عامل الاستحلاب ، إلى الجملة ، مثل كلوريد الكالسيوم :  $2NaOl + CaCl_2 \rightarrow Ca(Ol)_2 + 2NaCl$

ويمكن أن يحدث انقلاب طوري المستحلب في بعض الشروط نتيجة التأثير الميكانيكي لفترة طويلة عليه، فعلى سبيل المثال ، يؤدي خفق القشدة ، مستحلب من النمط الأول ($\frac{O}{W}$) للحصول على الزبدة ، مستحلب من النوع الثاني ($\frac{W}{O}$) .

نحتاج في بعض الأحيان إلى تخريب المستحلب لا إلى استقراره ، وتستعمل هذه العملية في الصناعة النفطية على نطاق واسع ، إذ إن النفط عبارة عن مستحلب الماء في الفحوم الهيدروجينية. ويتصف هذا المستحلب بأنه ثابت جداً لأن عوامل الاستحلاب التي تقره تكون منحلة في الفحوم الهيدروجينية (قطران ، إسفلت).

إن طرق تخريب المستحلبات عديدة جداً ، ولكن أكثرها فعالية هي الطرق الكيميائية إذ يمكن تخريب المستحلب بتخريب المادة المشكلة له وذلك بإضافة مواد تتفاعل معها كالحموض مثلاً.

هذا وقد لاقت رواجاً كبيراً الطرق المسماة– التخريب بالمواد الفعالة سطحياً – ويتلخص مبدأ هذه الطرق بإضافة مادة ذات فعالية سطحية أكبر من عامل الاستحلاب لا تستطيع تشكيل غلاف متين حول قطراته، حيث تزيح هذه المادة عامل الاستحلاب وتحل محله فيتخرب المستحلب بسرعة لانعدام عامل الاستقرار الميكانيكي .

6.5 البوليميرات :

نجد في المراجع ثلاث تسميات لعائلة واحدة من المواد المتشابهة في مظهرها العام والمختلفة اختلافاً كبيراً بالنسبة لطريقة تركيبها ومكوناتها ، وهذه التسميات هي : البلاستيك ، اللدائن ، البوليميرات .

اشتقت كلمة بلاستيك من الكلمة اليونانية بلاستيكوس (الأصل اللاتيني) التي تعني قابل للتشكيل . فهذه المواد يتغير شكلها بسهولة إذا تعرضت إلى ضغط أو سحب قوي .

واللدائن هي التسمية العربية لعائلة المواد المركبة من أجزاء صغيرة وكبيرة . حيث تعرف لدونة المادة بقدرتها دائماً على تغيير شكلها في أي اتجاه دون أن تتكسر، وتحافظ على شكلها بعد زوال القوة الخارجية المطبقة عليها . تتميز هذه المواد بطراوتها وقابليتها للانثناء والسحب والضغط ، ويمكن شغلها وإعطاؤها الأشكال المختلفة تحت تأثير الضغط والحرارة . ولعل هذه الخصائص هي التي أعطت اللدائن هذا الاسم اللدائن أو البلاستيك .

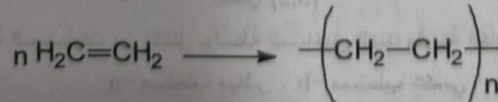
إن كلمة بوليمير $Polymer$ مشتقة من أصل يوناني ، إذ تعني كلمة بولي $(Poly)$: متعدد ، كما تعني كلمة $(meros)$: جزء ، وهذا يعني المواد المركبة من عدد من الأجزاء الصغيرة ويطلق عليها الجزيئات الضخمة $(Macromolecules)$

أما عملية البلمرة $(Polymerization)$ فهي تعني بشكل مبسط ربط الجزيئات الصغيرة مع بعضها البعض لتشكيل جزيئات ضخمة .

يسمى عدد المونوميرات (الوحدات الأولية) الداخلة في تركيب جزيء البوليمير بدرجة البلمرة . $(Degree\ of\ polymerization)$ ويرمز لها اختصاراً (DP). ويكون الوزن الجزيئي للبوليمير الناتج ناتج ضرب الوزن الجزيئي للمونومير (الوحدة الأولية) في درجة البلمرة .

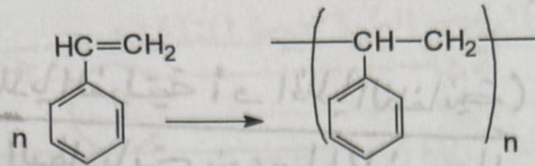
تحضر مركبات الجزيئات الضخمة الصنعية . باستخدام طريقتين رئيسيتين : البلمرة أو التكاثف المتعدد .

يحدث تفاعل **البلمرة** دون حدوث تغير في التركيب الأولي للمونومير ، ويجري هذا التفاعل على حساب فتح الرابطة المضاعفة في جزيئته . مثال ذلك ، عند تحضير البولي ايتلن من الايتلن يحدث التفاعل التالي :



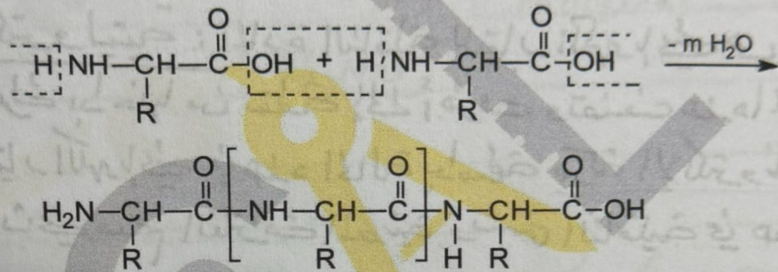
$$n\,H_2C{=}CH_2 \longrightarrow \left(CH_2{-}CH_2 \right)_n$$

ويستحصل بوليمير البولي ستايرن الهام ، من وجهة النظر التكنولوجية ، من الستايرن :



أما في حالة **البلمرة بالتكاثف** ، فإن عملية تشكل البوليمير تتميز بأن التركيب الكيميائي للبوليمير المتشكل يختلف عن التركيب الكيميائي للمونومير الأولي ، ويترافق هذا التفاعل بانفصال مواد ثانوية ذات أوزان جزيئية صغيرة ، كالماء أو كلور الهيدروجين والنشادر (NH_3,HCl,H_2O) .

وكمثال على تفاعلات التكاثف المتعدد **الطبيعية** تكاثف المواد البروتينية ، والمواد البروتينية هي مواد عضوية كبيرة الوزن الجزيئي تتألف جزيئاتها **من** α حموض أمينية متصلة ببعضها بعضاً بروابط ببتيدية متشكلة من تكاثف الزمر الأمينية :



تتألف السلسة الببتيدية المتعددة للمادة البروتينية من مئات الذرات وتضم حموضاً أمينية مختلفة ، حيث يمكن للجذر المتفرع R في التفاعل السابق أن يكون جذراً فحموهيدروجينياً صرفاً أو متصلاً بزمرة كربوكسيلية أو أمينية أو غيرها .

ينحل قسم كبير من المواد البروتينية في الماء والمحاليل الممددة للحموض والقلويات والأملاح ، وتكون محاليلها مذبذبة نظراً لأنَّ قسماً من الحموض الأمينية التي تتكون منها يحتوي في جذره المتفرع R على زمر حمضية (كربوكسيلية) وآخر يحتوي على زمر أساسية (أمينية) .



الفصل السادس

أكسدة فقد الكترونات: $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e$

إرجاع كسب الكترونات: $Fe^{+3} + e \rightleftharpoons Fe^{+2}$

(Electro chemistry) الكيمياء الكهربائية

هنالك نوعان من الخلايا:

1- الخلايا الكهربائية (الخلايا الفولتية أو الخلايا الغلفانية): يتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية، مثل البطاريات بنوعيها الجاف والسائل.

2- خلايا التحليل: يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية، وتستخدم عملية التحليل الكهربائي في الصناعة لإنتاج عدد من المواد الكيميائية المهمة في حياتنا، مثل (NaOH) المستعمل في صناعتي الورق والصابون، وغاز الكلور المستعمل في عمليات التعقيم وقصر الألوان، كما تستعمل عمليات التحليل الكهربائي لطلاء المعادن بالفضة أو الذهب

7.1 الناقلية المعدنية والإلكتروليتية: المادة الناقلة للتيار الكهربائي هي المادة التي تسمح للشحنات الكهربائية بالتحرك بداخلها من نقطة إلى أخرى وتصنف هذه المواد إلى نوعين:

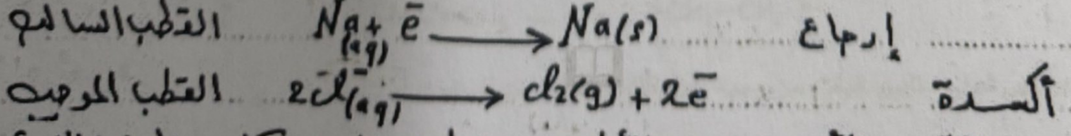
الناقلية المعدنية: يتم نقل التيار الكهربائي في هذه الحالة بواسطة حركة الإلكترونات الحرة نسبيًا في الشبكة المعدنية، كما يحدث في معظم الفلزات المعدنية وتسمى الناقلية في هذه الحالة بالناقلية المعدنية.

الناقلية الإلكتروليتية: تنقل محاليل الإلكتروليتات والأملاح المصهورة التيار الكهربائي وذلك بفضل حركة الشحنات الأيونية خلال السائل، حيث تتحرك الأيونات باتجاه الإلكترود (القطب) المعاكس لها بالإشارة، وذلك عند تطبيق فرق في الكمون الكهربائي. تدعى الناقلية في هذه الحالة بالناقلية الإلكتروليتية.

تحدث في هذه الحالة التفاعلات الكيميائية الآتية: عند القطب الموجب حيث يوجد نقص في الإلكترونات تجبر الأيونات السالبة على التخلي عن الكتروناتها لذلك تتأكسد.

أما عند القطب السالب الذي يمتلك زيادة في الإلكترونات فتلتقط الأيونات الموجبة هذه الإلكترونات وترجع. لذلك أثناء الناقلية الإلكتروليتية تحدث الأكسدة عند القطب الموجب والإرجاع عند القطب السالب، يستمر السائل في نقل الكهرباء طالما استمرت تفاعلات الأكسدة والإرجاع.

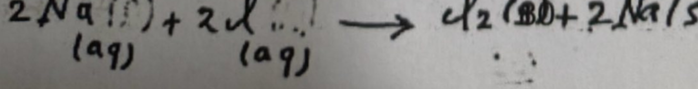
7.2 التحليل الكهربائي: تدعى التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب بالتحليل الكهربائي على سبيل المثال عند التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم، تتجه أيونات الصوديوم Na^{+} نحو القطب السالب وأيونات الكلوريد Cl^{-} نحو القطب الموجب حيث تحصل التفاعلات التالية:



القطب السالب $Na^{+}_{(aq)} + \bar{e} \longrightarrow Na_{(s)}$ إرجاع

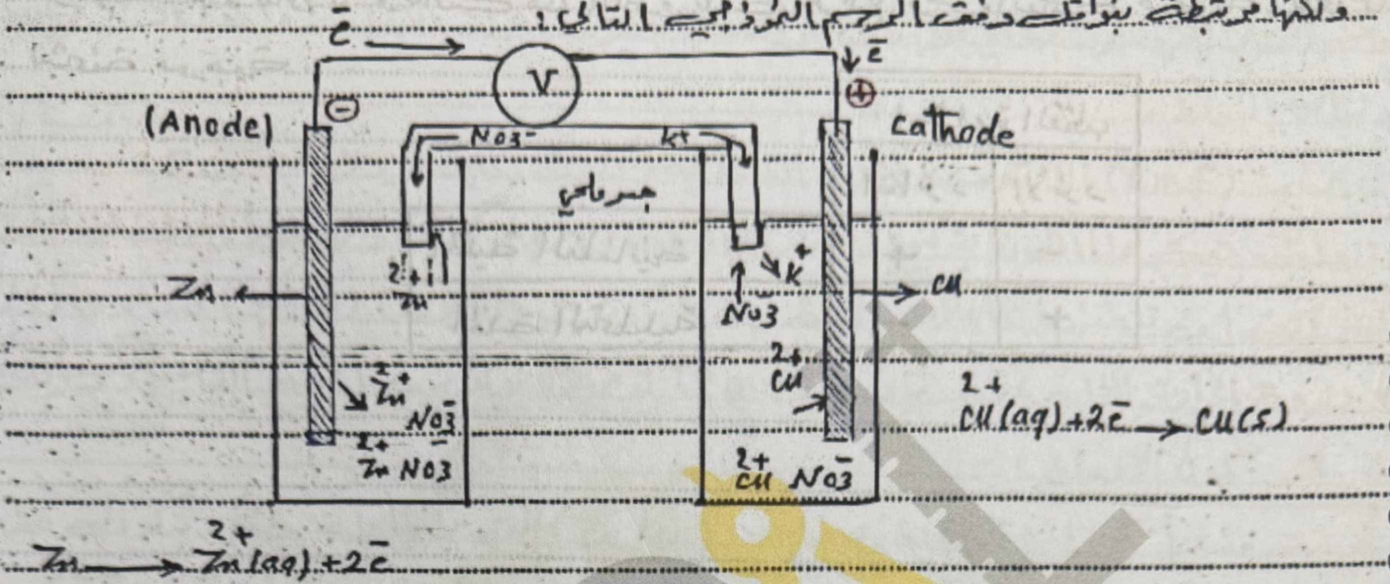
القطب الموجب $2Cl^{-}_{(aq)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2\bar{e}$ أكسدة

الإرجاع يحصل عند الكاثود والأكسدة عند الأنود، ويدعى التفاعل الكلي بتفاعل الخلية:



$2Na^{+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2Na_{(s)}$

٣-٧ الخلايا الغلفانية: يتكون العنصر الغلفاني من زوجي أنصاف خلايا، وكل نصف خلية عبارة عن زوج أكسدة وإرجاع مرافق. إن أنصاف الخلايا منفصلة عن بعضها جغرافيا ولكنها مرتبطة بتوصيل وفق الرسم التوضيحي التالي:



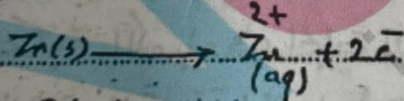
خلية دانييل (خلية كهروكيميائية)

تتكون هذه الخلية الكهروكيميائية من أنصاف الخلايا التالية:

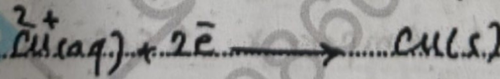
صفيحة من التوتياء في محلول نترات التوتياء (Zn/Zn^{2+})

وصفيحة من النحاس في محلول نترات النحاس (Cu/Cu^{2+})

تفاعلات الأقطاب: ١) أكسدة التوتياء على الأنود (Anode) ويتميز الأنود بشحنة سالبة لأنه عند تأكسد التوتياء تتولد الكترونات سالبة تبقى عليه، وأيونات موجبة تترك إلى المحلول Zn^{2+}.



٢) إرجاع Cu^{2+} على الكاتود (cathode) ويكتسب الكاتود شحنة موجبة، لأن إرجاع أيونات النحاس Cu^{2+} يتطلب الكترونات سالبة تؤخذ من الكاتود.



يشكل التوتياء القطب السالب لأنه يعطي الالكترونات إلى قطب النحاس، وبهذا يكون قطب النحاس موجبًا.

٤-٧ إشارات الأقطاب في الخلايا الغلفانية:

كما في الخلايا الإلكتروليتية، تحصل الأكسدة في الخلايا الغلفانية عند الأنود، والإرجاع عند الكاتود. ففي خلية (النحاس - توتياء) تحدث الأكسدة في التوتياء ومن ثم فإن قطب التوتياء هو الأنود وقطب النحاس هو الكاتود.

إن الأنود (سالب) والكاتود (موجب) في الخلية الغلفانية وهو عكس الخلية الالكتروليتية.

عندما تترك أيونات Zn^{2+} (الأنود) وتدخل إلى المحلول تترك خلفها الالكترونات فيتسبب معدن التوتياء بشحنة سالبة، أما عند (كاثود) النحاس تصبح أيونات Cu^{2+} مرتبطة بالإلكترود وتسحب من الالكترونات لترجع وهو ما يعطي صفيحة النحاس شحنة موجبة.

أكسدة تآكل يعني نقص وزن

المركب

	إشارة القطب	
	الكاثود	الأنود
الخلية الغلفانية	+	−
الخلية التحليلية	−	+

في خلية التحليل الكهربائي يكون الكاثود والأنود مصنوعين من البلاتين أو الرصاص

$1F = 96500C$ (فاراداي، كولوم)

يكون الإرجاع أكبر يكون ميل الشاردة للإرجاع أكبر والشاردة الأضعف كي أحصل عليها أكسدة

	التفاعلات الحاصلة	
	على الكاثود	على الأنود
الخلية الغلفانية	ارجاع	أكسدة
الخلية التحليلية	ارجاع	أكسدة

ملاحظة: تقاس كمية الكهرباء في الجملة الدولية (SI) بالكولوم (Coulomb) وهي عبارة عن كمية الشحنة التي تتحرك في أي نقطة من الدارة عندما يمر تيار مقداره أمبير واحد (1A) لمدة ثانية واحدة (1sec)

1 Coulomb = 1 Ampere x 1 second

$1C = 1A \times 1S$

وجد بالتجربة: (1) واحد فاراداي يكافئ 96500 كولوم

1 mole electrons ~ 1F ~ 96500 C

5.7. كمون الخلية: ينتج التيار الكهربائي في الخلية الغلفانية نتيجة دفع أو إجبار الإلكترونات على التدفق من القطب السالب نحو القطب الموجب عبر السلك الخارجي.

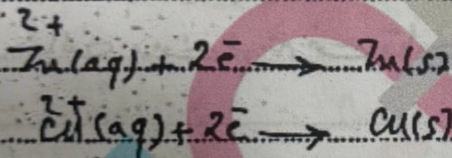
تدعى القوة التي تتحرك بها الإلكترونات عبر السلك: (القوة المحركة الكهربائية واختصاراً "(emf)") وتقاس بالفولط.

تدعى (emf) الناتجة عن الخلية الغلفانية بكمون الخلية ويرمز له بـ E

تتعلق قيمة هذا الكمون بتركيز الأيونات في الخلية ودرجة الحرارة والضغوط الجزئية للغازات التي يمكن أن تتضمنها تفاعلات الخلية. عندما تكون جميع الأيونات (التراكيز) تساوي (1M) ودرجة الحرارة للخلية $25^{\circ}C$ فإن (emf) تدعى عندئذ بجهد الخلية القياسي ويرمز له بـ E°

7.6. كمون الإرجاع:

لمعرفة منشأ كمون الخلية نستخدم خلية (Zn/Cu) التي رأيناها سابقاً، تتكون هذه الخلية من محلول يحتوي على أيونات Zn^{2+} حول أحد الأقطاب وأيونات Cu^{2+} حول القطب الآخر. تسعى هذه الأيونات لأن تكتسب الكترونات وترجع حسب نصفي التفاعلين:



$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$$
$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

كلما كان كمون الخلية أكبر لأي نصف تفاعل يكون ميله للإرجاع أكبر.

عند حدوث تفاعل الخلية يحاول كل نوع سحب الإلكترونات من قطبه ليتم إرجاعه والذي عنده ميل أكبر لاكتساب الإلكترونات (أي له جهد إرجاع أعلى) يتم إرجاعه. أما النوع الثاني فيجب أن يزود الأول بالإلكترونات ومن ثم يتأكسد.

في الخلية السابقة (Zn/Cu) يجب أن يكون كمون النحاس أعلى من كمون الزنك لأن النحاس تم إرجاعه.

كمون الخلية الذي يتم قياسه هو الفرق بين كمون إرجاع المادة التي تتعرض للإرجاع وكمون إرجاع المادة التي أجبرت على التأكسد:

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{Red} - E^{\circ}_{Oxd}$$

كمون الخلية = كمون إرجاع الخلية

إرجاع — أكسدة

إذا طلعت قيمة الكمون موجبة

تلقائي، سالبة غير تلقائي

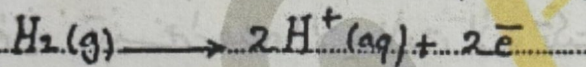
ب- خلية (Zn/Cu) يكون كمون الخلية: $E_{cell} = E_{Cu} - E_{Zn}$

قيمة كمون هذه الخلية موجب لأن كمون النحاس أعلى من كمون الزنك.

لقياس كمون الإرجاع لأي نصف تفاعل تم اختيار قطب مرجعي قياسي وهو قطب الهيدروجين، أعطي هذا القطب كمون إرجاع يساوي الصفر. يتكون قطب الهيدروجين من سلك من البلاتين داخل أنبوب زجاجي يمر خلاله تيار من غاز الهيدروجين بضغط (1 atm) يتصل بسلك البلاتين برقيقة بلاتين مطلية بطبقة سوداء من البلاتين المجزأ بدقة لتسهيل حدوث التفاعل: $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$

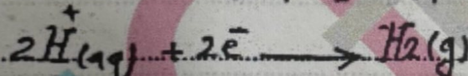
تغمر المجموعة بحمض (HCl) بتركيز (1M).

عند وصل قطب الهيدروجين مع نصف خلية أخرى في خلية غلفانية، يمكن أن يتعرض للأكسدة أو الإرجاع حسب كمون إرجاع نصف الخلية الأخرى، مثلاً إذا كان كمون إرجاع النوع الموجود في نصف الخلية الأخرى أعلى من كمون إرجاع قطب الهيدروجين أي أن (E°) موجبة فإن قطب الهيدروجين يجبر على الأكسدة:



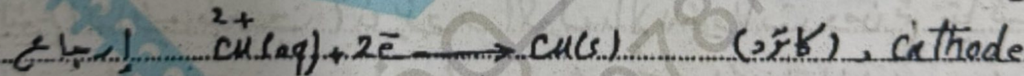
$$H_{2(g)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-$$

أما إذا كان كمون إرجاع النصف الآخر أقل من صفر فولت فإن لهذا النوع كمون إرجاع سالب ومن ثم يتعرض قطب الهيدروجين للإرجاع:

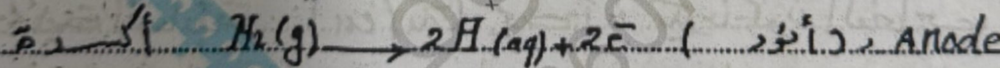


$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$$

عند وصل قطب الهيدروجين مع نصف خلية تحتوي على قطب نحاس وأيونات نحاس، حتى نحصل على قراءة صحيحة لمقياس الكمون يجب وصل الطرف الموجب للمقياس بقطب النحاس والطرف السالب بقطب الهيدروجين، وحسب ما سبق فإن النحاس هو الكاثود وقطب الهيدروجين هو الأنود، أي أن أنصاف التفاعلات التلقائية هي:



إرجاع $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$ (كاثود)، Cathode



أكسدة $H_{2(g)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-$ (أنود)، Anode

ومنه: $E^\circ_{cell} = E^\circ_{Cu} - E^\circ_{H_2}$

وعند قراءة كمون الخلية نجد أنه يساوي: 0.34 V لذا:

$E^\circ_{cell} = +0.34\,V$ أي: $0.34\,V = E_{Cu} - 0\,V$

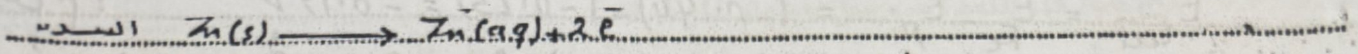
عند ربط خلية زنك مع قطب الهيدروجين، تبين التجربة أنه للحصول على قراءة بمقياس الكمون يجب وصل الطرف الموجب بقطب الهيدروجين فيكون هو الكاثود (Cathode)

بهذه الحالة، أنصاف التفاعلات هي:



إرجاع $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ Cathode

السد

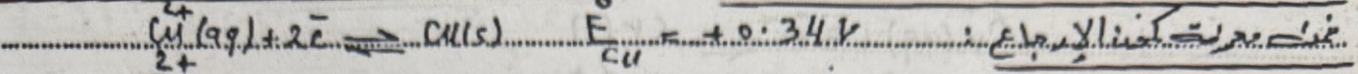


$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq)+2e^-$

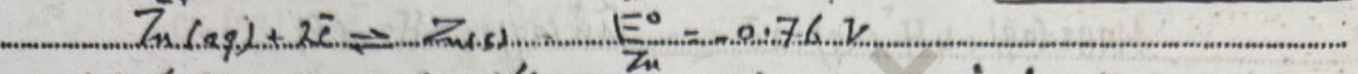
أي أن الزنك أصعب اختزالاً من H^+ : عند قراءة مقياس الفولتميتر في هذه الحالة نجد قيمة فرق الجهد تساوي (0.76 V) ومن ثم: $E^\circ_{Zn} = -0.76V$ ، الإشارة السالبة تعني أن أيونات الزنك أصعب اختزالاً من H^+ . $E^\circ_{cell} = E^\circ_{2H^+} - E^\circ_{Zn} \Rightarrow E^\circ_{cell} = 0-(-0.76)$

يمكن معرفة جهد خلية الزنك - نحاس بدون معرفة الأنواع المتعرضة للأكسدة أو الاختزال

بمعرفة جهود الاختزال:

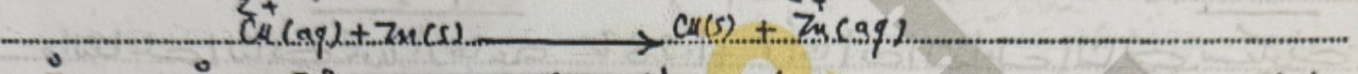


$Cu^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^\circ_{Cu}=+0.34V$



$Zn^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E^\circ_{Zn}=-0.76V$

من هذه القيم يتبين أن أيونات النحاس تختزل بسهولة أكثر من أيونات الزنك لأن جهد اختزالها أعلى، لذا يكون تفاعل الخلية:



$Cu^{2+}(aq)+Zn(s) \rightarrow Cu(s)+Zn^{2+}(aq)$

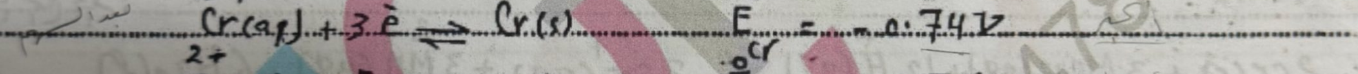
أما جهد الخلية فيساوي: $E^\circ_{cell}=E^\circ_{Cu}-E^\circ_{Zn}=0.34-(-0.76)=+1.10V$

وهي القيمة الملاحظة تجريبياً.

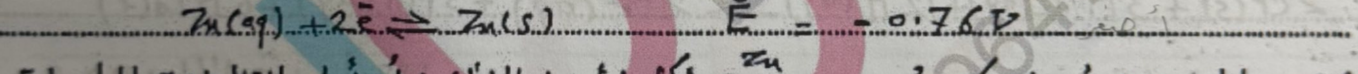
مثال (7.1): خليط مكون من قطع الزنك والكروم الصلب على اتصال بمحلول تركيزه 1M Zn^{2+} و 1M Cr^{3+} ، ما التفاعل الذي سيحدث في هذا المزيج؟

(الاختزال الالكترون قبل السهم، الأكسدة الالكترون بعد السهم)

الحل: من جدول جهود الاختزال القياسية نجد أن:

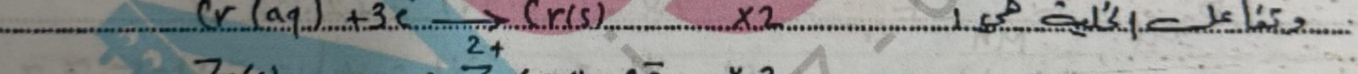


$Cr^{3+}(aq)+3e^- \rightleftharpoons Cr(s) \qquad E^\circ_{Cr}=-0.74V$

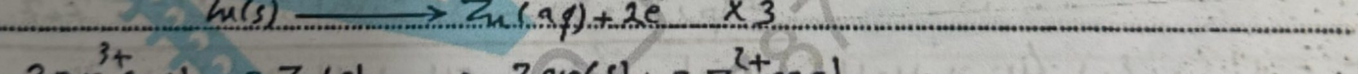


$Zn^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E^\circ_{Zn}=-0.76V$

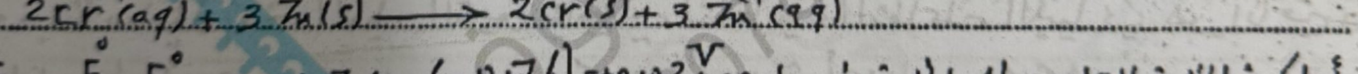
كما هو واضح فإن أيونات الكروم تختزل بسهولة أكثر من أيونات الزنك، أي أن التفاعلات الحاصلة وتفاعل الخلية هي:



$Cr^{3+}(aq)+3e^- \rightarrow Cr(s) \qquad \times 2$



$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq)+2e^- \qquad \times 3$

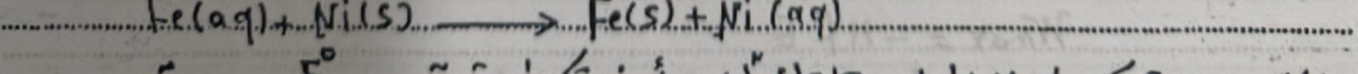


$2Cr^{3+}(aq)+3Zn(s) \rightarrow 2Cr(s)+3Zn^{2+}(aq)$

أما جهد الخلية القياسي لهذه الخلية فيساوي: $E^\circ_{cell}=E^\circ_{Cr}-E^\circ_{Zn}=-0.74-(-0.76)=+0.02V$

القيمة الموجبة لـ E°_{cell} هي شرط أي تفاعل تلقائي. المهم: ضرب جهود الاختزال بالعامل لأنها خواص شدة لا تتعلق بكمية المواد المتفاعلة والناتجة.

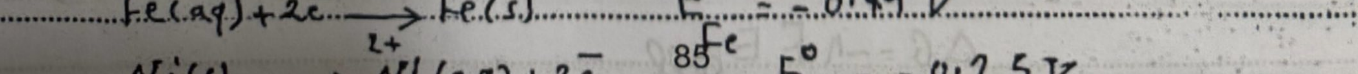
مثال (7.2): هل التفاعل الآتي هو تفاعل تلقائي؟



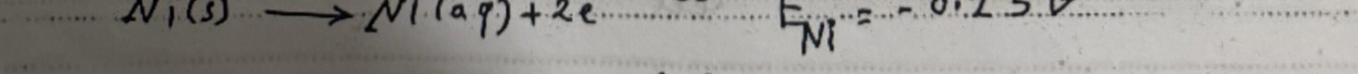
$Fe^{2+}(aq)+Ni(s) \rightarrow Fe(s)+Ni^{2+}(aq)$

الحل: حتى يكون التفاعل تلقائياً يجب أن تكون قيمة E°_{cell} موجبة.

نقسم التفاعل المطلوب إلى نصفي تفاعل:



$Fe^{2+}(aq)+2e^- \rightarrow Fe(s) \qquad E^\circ_{Fe}=-0.44V$



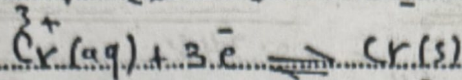
$Ni(s) \rightarrow Ni^{2+}(aq)+2e^- \qquad E^\circ_{Ni}=-0.25V$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{Fe} - E^{\circ}_{Ni} = (-0.44) - (-0.25) = -0.19\ V$$

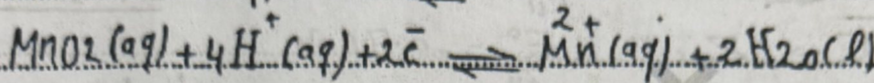
أي أن قيمة E_{cell} سالبة ومن ثم فإن التفاعل غير تلقائي والتفاعل العكسي هو التفاعل التلقائي.

مثال (7-3):

ماهو التفاعل التلقائي بين نصفي التفاعلين الآتيين؟ أحسب قيمة E°_{cell}؟



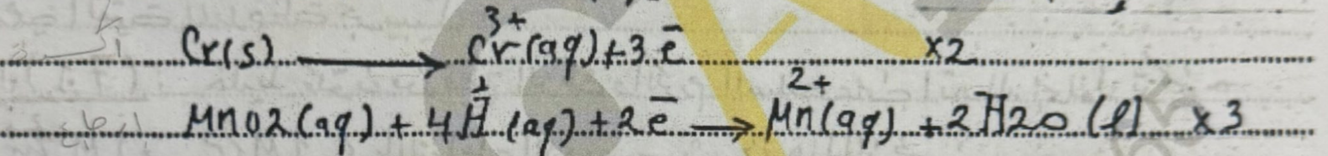
$$Cr^{3+}(aq) + 3\bar{e} \rightleftharpoons Cr(s)$$



$$MnO_2(aq) + 4H^{+}(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$$

الحل:

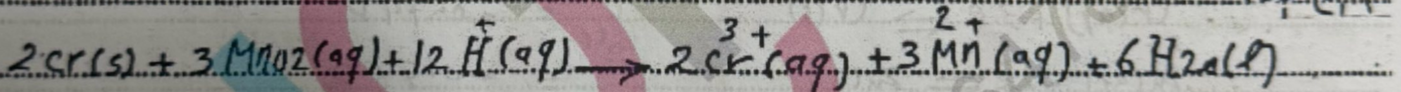
نلاحظ من جدول جهود الإرجاع أن جهد الإرجاع للتفاعل الأول يساوي $-0.74V$ والتفاعل الثاني جهد إرجاعه $+1.28V$ أي أن التفاعل الثاني سيكون تفاعل إرجاع أما التفاعل الأول فيجب عكسه وكتابته على شكل أكسدة.



$$Cr(s) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + 3\bar{e} \quad \times 2$$

$$MnO_2(aq) + 4H^{+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l) \quad \times 3$$

بالجمع نجد:



$$2Cr(s) + 3MnO_2(aq) + 12H^{+}(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3Mn^{2+}(aq) + 6H_2O(l)$$

وجهد الخلية يساوي:

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{Mn} - E^{\circ}_{Cr} = +1.28 - (-0.74) = +2.02\ V$$

7-7 تلقائية تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

وجدنا سابقاً أن المعيار الثرموديناميكي لتلقائية التفاعل الكيميائي هو أن قيمة التغير في طاقة جبس يجب أن تكون سالبة أي: $\Delta G < 0$

أن الطاقة الحرة أقصى كمية من العمل المفيد التي يمكن الحصول عليه من التفاعل الكيميائي

$$\Delta G = -W_{max}$$

نعطى معادلة الحد الأقصى للعمل لخلية كهركيميائية بالعلاقة:

$$W_{max} = -nFE$$

حيث: n: عدد المولات من الإلكترونات في تفاعل الأكسدة والإرجاع.

تؤول العلاقة السابقة:

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

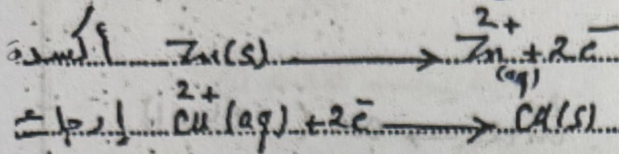
عندما تكون القيم كلها في الحالة القياسية تصبح العلاقة:

$$\Delta G^\circ = -nF E^\circ_{cell}$$

مثال (7-4):

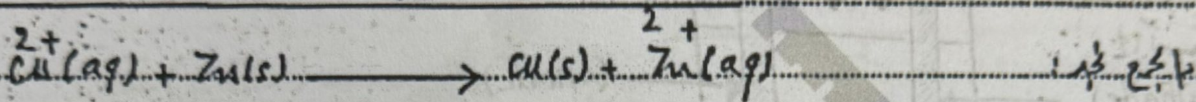
احسب تغير الطاقة الحرة القياسية للخلية (Zn/Cu)

الحل: نكتب تفاعلي نصف الخلية والتفاعل الكلي:



أكسدة $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

إرجاع $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

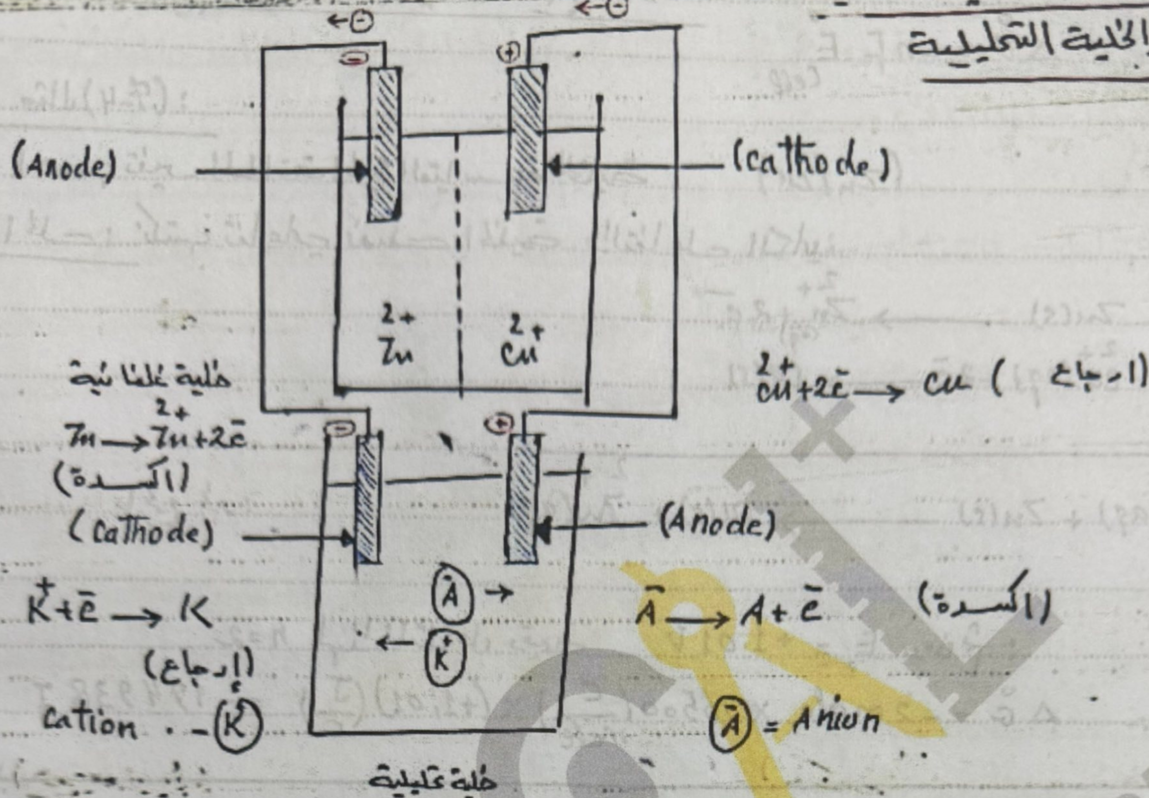


بالجمع نجد: $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

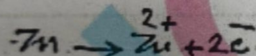
$n=2$ لهذا التفاعل وقيمة $E^\circ = +1.01\ V$ ومنه:

$$\Delta G^\circ = -2 mole \times 96500 \left(\frac{C}{mole}\right) \times (+1.01)\left(\frac{J}{C}\right) = -194938\ J$$

مقارنة بين الخلية الغلفانية والخلية التحليلية

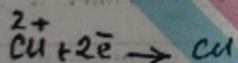


تفاعلات الأقطاب: 1) أكسدة التوتياء على الأنود (Anode)



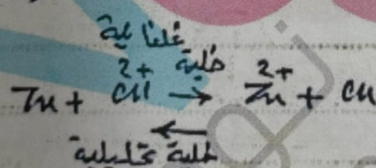
$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$$

2) إرجاع النحاس على الكاثود (Cathode).



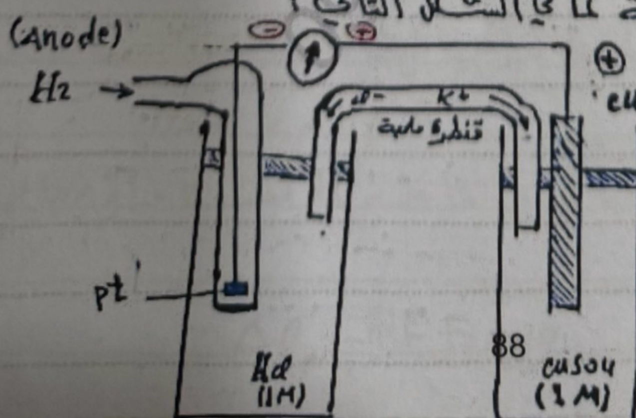
$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$$

التفاعل الإجمالي:



قياس كمون الإرجاع القياسي لمسرى النحاس $E^{\circ}_{Cu/Cu^{2+}}$ ،

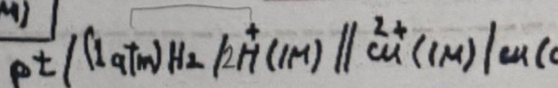
لقياس كمون الإرجاع القياسي لمسرى النحاس، يربط مسرى النحاس مع مسرى الهيدروجين القياسي في خلية كما في الشكل التالي:



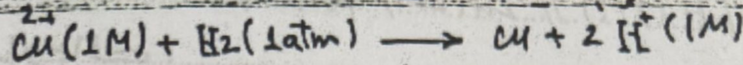
(بواسطة مقياس الكمون)

خلية غلفانية لقياس كمون الإرجاع لمسرى النحاس بالمقارنة مع مسرى الهيدروجين القياسي.

رمز الخلية (القياسية):



$$pt / (1atm) H_2 / 2H^{+} (1M) \,//\, Cu^{2+} (1M) / Cu(s)$$



ح: احسب جهد الخلية للتفاعل الإجمالي التالي :

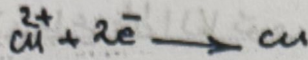
$$Cu^{2+}(1M) + H_2(1atm) \longrightarrow Cu + 2H^+(1M)$$

ويقابله كمون الإرجاع $\therefore E^\circ = +0.34\ Volt$

والتفاعل الإجمالي عبارة عن نصفي تفاعلين يتم أحدهما على مسرى (قطب) النحاس والآخر على مسرى (قطب) البلاتين (المسرى الهيدروجيني).

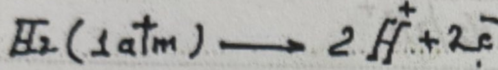
1) إرجاع على الكاثود (Cathode) :

$E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} = 0.34\ Volt$



$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

2) أكسدة على الأنود (Anode) :



$$H_2(1atm) \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

$E^\circ_{H_2/2H^+} = 0.00\ Volt$

ويعبر عن كمون الخلية بالتالي :

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{Red} - E^\circ_{oxd}$$

وبتطبيق ذلك على الخلية المذكورة نجد :

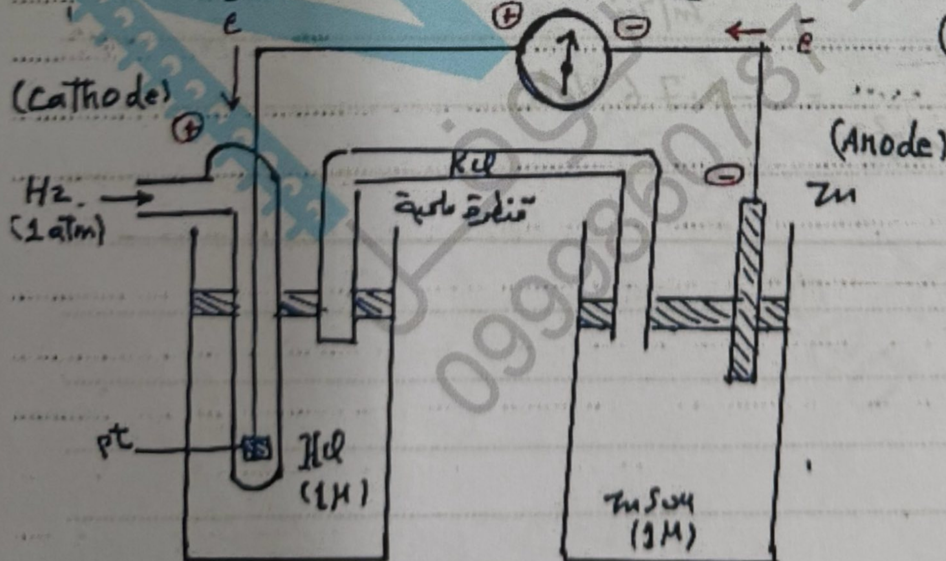
$$0.34\ V = E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} - E^\circ_{H_2/2H^+} \Rightarrow 0.34\ V = E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} - 0.00\ V$$

$$E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} = 0.34\ Volt$$

قياس كمون الإرجاع القياسي لمسرى التوتياء $E^\circ_{Zn/Zn^{2+}}$:

لقياس كمون الإرجاع القياسي لمسرى التوتياء نربطه مع مسرى الهيدروجين القياسي في خلية غلفانية كما في الشكل التالي :

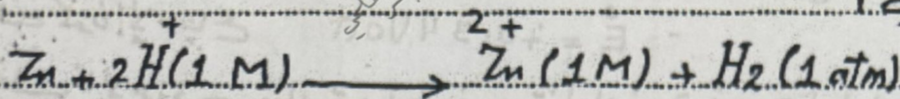
(عن طريق مقياس الكمون)



خلية غلفانية لقياس كمون الإرجاع القياسي لمسرى التوتياء بالمقارنة مع مسرى الهيدروجين القياسي

رمز الخلية: $Pt \mid H_2(1atm) \mid H^+(1M) \parallel Zn^{2+}(1M) \mid Zn(s)$

التفاعل الإجمالي:

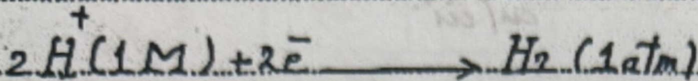


$$Zn + 2H^+(1M) \longrightarrow Zn^{2+}(1M) + H_2(1atm)$$

وقيمة كمون الإرجاع: $E^\circ = 0.76\ V$

التفاعلات المولدة لفرق الكمون:

1) الإرجاع على الكاتود (Cathode):



$$2H^+(1M) + 2e^- \longrightarrow H_2(1atm)$$

$$E^\circ_{H_2/2H^+} = 0.00\ V$$

2) الأكسدة على الأنود (Anode):



$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$$E^\circ_{Zn/Zn^{2+}} = -0.76\ Volt$$

ويعبر عن كمون الخلية كالتالي:

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{Red} - E^\circ_{oxd}$$

وبتطبيق ذلك على الخلية المذكورة نجد:

$$0.76\ Volt = 0.00\ Volt - E^\circ_{Zn/Zn^{2+}} \Rightarrow$$

$$E^\circ_{Zn/Zn^{2+}} = -0.76\ Volt$$

الفصل الخامس

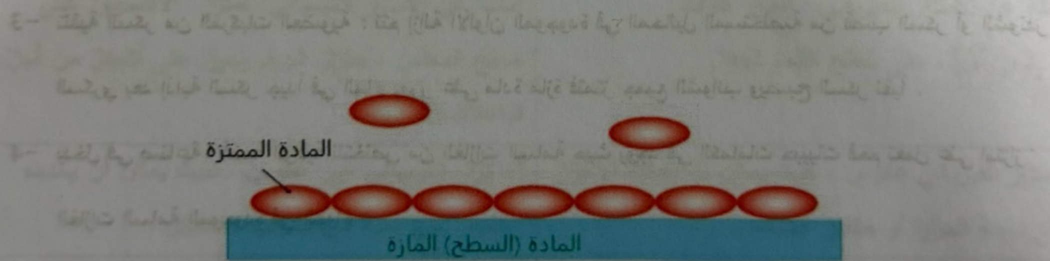
الامتزاز (Adsorption)

5-1 تعرف عملية الامتزاز بأنها العملية التي يحدث فيها تراكم أو تجمع جزيئات أو أيونات إحدى المواد (غازية أو منحلة) على السطح الفاصل بين طورين متلامسين .

تسمى المادة التي تمتز (ترتبط) على السطح باسم المادة الممتزة $(adsorbate)$ وتسمى المادة التي يحدث امتزاز مادة أخرى على سطحها باسم المادة المازة $(adsorbent)$ ، وتجدر الاشارة إلى أن الامتزاز هو ظاهرة سطحية ، ويجب تمييزها عن ظاهرة الإمتصاص $(absorption)$ ، حيث تدخل الجزيئات في هذه الحالة إلى داخل المادة ، كما يحدث على سبيل المثال ، عند امتصاص قطعة الإسفنج للماء .

يحدث الامتزاز لأن الجسيمات المتواجدة على سطح المادة الصلبة تكون فعالة ، فهي على خلاف الجزيئات الداخلية تحتوي بعض التكافؤات غير المشبعة ، لذلك يمكنها أن تجذب جزيئات الغاز أو المادة المنحلة الملامسة لها . تدعى المواقع التي تمتز عليها المواد المتفاعلة بـ المراكز الفعالة ، يتعلق عدد هذه المواقع في وحدة الكتلة من المادة المازة بطبيعة هذه المادة ، عندما تتلامس جزيئات المادة الممتزة على سطح المادة المازة، فإنها ترتبط مع هذا السطح ، لذلك يصبح تركيزها على السطح أكبر من تركيزها داخل حجم السائل أو الغاز المتلامس مع هذا السطح .

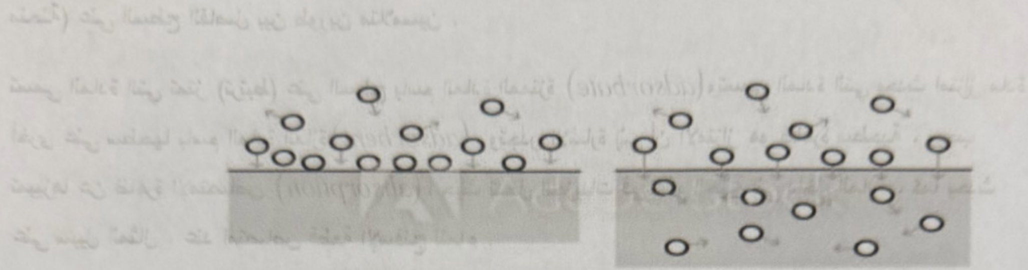
تقود عملية الامتزاز إلى توطد حالة توازن امتزازي ديناميكي بين الجزيئات الحرة (غير ممتزة) والممتزة ، لهذا فإن قسما من الجزيئات الممتزة يمكن أن ينتقل من السطح إلى داخل الحجم أو إلى الوسط الغازي المجاور ، تسمى هذه العملية المعاكسة للامتزاز باسم الإنتزاز $(desorption)$. من الأمثلة عن المواد المازة : الفحم الفعال ، السليكا جل ، أكسيد الكروم ،أكسيد الزنك ، البلاتين والنيكل المستخدمان في امتزاز غاز الهيدروجين .



الشكل (1): عملية الامتزاز

يمكن أن يتم تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز أثناء الامتزاز وتسمى الظاهرة عندئذ الامتزاز أحادي الطبقة (أحادي الجزيئة)، وقد يشتمل الامتزاز على تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح المادة المازة وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الطبقات (متعدد الجزيئات).

2-5 الامتصاص: هو عملية فيزيائية أو كيميائية تكون فيها المواد الممتصة متغلغلة داخل المادة الماصة وتتوزع بين جزيئات السائل أو الصلب مكونة محلولاً متجانساً. مثل امتصاص الماء بواسطة قطعة اسفنج. والشكل التالي يوضح الفرق بين الامتزاز (Adsorption) والامتصاص (Absorption).



الشكل (2): الفرق بين الامتزاز والامتصاص

3-5 تطبيقات ظاهرة الامتزاز :

1- إزالة عسر الماء : ينتج عسر الماء عن وجود الأملاح فيه ، مثل أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم ، يمكن إزالة عسر الماء بإضافة مادة مازة مثل (الفحم) للماء فيمتز على سطحه الكالسيوم والمغنيزيوم

2- إزالة حموضة المعدة : تستخدم أقراص الفحم التي تمتز الغازات الموجودة في المعدة .

3- تنقية السكر من المركبات العضوية : تتم إزالة الألوان الموجودة في المحاليل المستخلصة من قصب السكر أو الشوندر السكري بعد إذابة السكر جيداً في الماء يمرر على مادة مازة فتمتز جميع الشوائب ويصبح السكر نقياً .

4- يدخل في صناعة الأقنعة الواقية للتخلص من الغازات السامة حيث يوجد في الكمامات حبيبات فحم تعمل على امتزاز الغازات السامة الموجودة في الهواء .

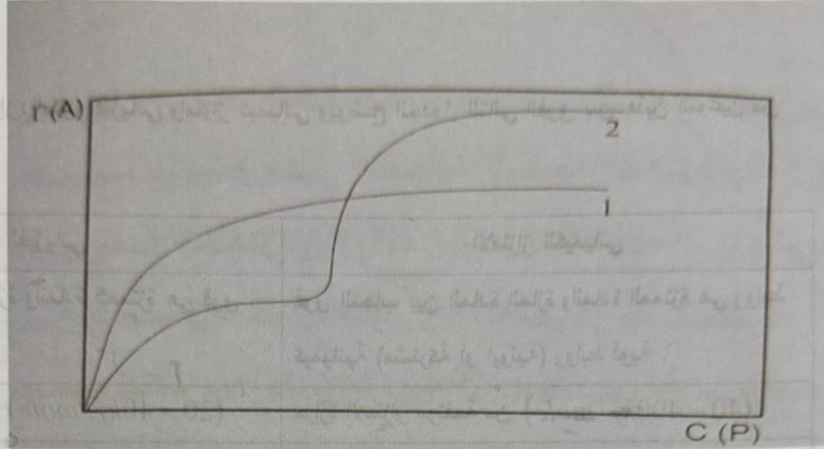
5- الفصل الكروماتوغرافي والتبادل الأيوني .

6- المساعدة في زيادة سرعة التفاعلات الكيميائية أي استخدام المادة المازة كحفاز .

4-5 أنواع الامتزاز:

يوجد لدينا نوعين من الامتزاز: امتزاز فيزيائي وامتزاز كيميائي ويوضح الجدول التالي الفرق بين هذين النوعين من الامتزاز:

الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
قوى التجاب بين المادة المازة والمادة الممتزة هي قوى فاندرفالس(قوى ضعيفة) .	قوى التجاب بين المادة المازة والمادة الممتزة هي روابط كيميائية (مشتركة أو ايونية) روابط قوية .
حرارة الامتزاز منخفضة من $(20-40kj/mole)$	حرارة الامتزاز مرتفعة من $(40-400kj/mole)$
يحدث الامتزاز الفيزيائي بسرعة أكبر عند درجات حرارة منخفضة.	يحدث الامتزاز الكيميائي بسرعة أكبر عند درجات حرارة مرتفعة.
تتناقص كمية المادة الممتزة بارتفاع درجة الحرارة .	تتناقص كمية المادة الممتزة مع انخفاض درجة الحرارة .
لا يغير من البنية البلورية للمادة الممتزة.	يغير من البنية البلورية للمادة الممتزة
لا يتطلب طاقة تنشيط	يتطلب طاقة تنشيط
سرعة حدوث الامتزاز الفيزيائي كبيرة ولا يتطلب طاقة تنشيط كبيرة.	سرعة حدوث الامتزاز الكيميائي بطيئة حيث يتطلب طاقة تنشيط كبيرة.
تتشكل عموما عدة طبقات من المادة الممتزة (متعدد الطبقات)	تتشكل طبقة واحدة على من المادة الممتزة (أحادي الطبقة) .
أمثلة عن الامتزاز الفيزيائي : امتزاز غازات (N_2, O_2)، على سطح الفحم الفعال	أمثلة عن الامتزاز الكيميائي: امتزاز الأكسجين على سطح المعادن ، امتزاز الهيدروجين على النيكل من أجل تفاعلات الهدرجة .
الامتزاز الفيزيائي عكوس ، حيث يمكن أن يحدث الانتزاز برفع درجة الحرارة أو خفض الضغط .	الامتزاز الكيميائي غير عكوس ، حيث يمكن أن يحدث الانتزاز بنزع كمية من المركب المتشكل .
لا تتغير البنية الكيميائية للمادة الممتزة	تتغير البنية الكيميائية للمادة الممتزة
تزداد كمية المادة الممتزة بازدياد الضغط المطبق	تتناقص كمية المادة الممتزة بازدياد الضغط المطبق
يتعلق الامتزاز الفيزيائي بطبيعة المادة الممتزة فقط	يتعلق الامتزاز الكيميائي بطبيعة المادة الممتزة والمازة.
الامتزاز الفيزيائي له طبيعة التكاثف	الامتزاز الكيميائي له طبيعة التفاعل الكيميائي .



الشكل(3): منحنيا الامتزاز متساوي الدرجة

1- أحادي الجزيئة ، 2- متعدد الجزيئات

الامتزاز متساوي الدرجة(Adsorption isotherm):

الامتزاز متساوي الدرجة : هو علاقة بين متغيرين في العملية أو التفاعل عند ثبات درجة الحرارة مثل تغير ضغط غاز مع كمية الغاز الممتزة عند درجة حرارة ثابتة أو تغير كمية الغاز الممتزة مع التركيز عند درجة حرارة ثابتة في حالة المحاليل .

5-5 بعض نظريات الامتزاز متساوي الدرجة:

توجد نظريات كثيرة في دراسة الامتزاز متساوي الدرجة وأهم هذه النظريات هي نظرية لانغموير ونظرية فريندلش ونظرية *B.E.T*

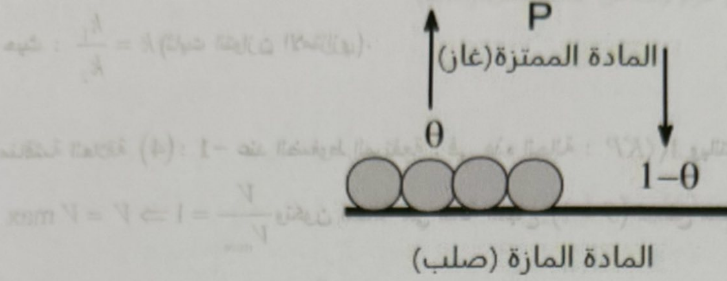
5-5-1 نظرية لانغموير:

درس لانغموير امتزاز بعض الغازات على سطح مادة صلبة ثم عمم النظرية على دراسة امتزاز المحاليل على سطح الأجسام الصلبة.

اعتمد لانغموير في استنتاج معادلته على حالة الإشباع الحاصلة بين المادة الممتزة والمادة المازة وقد افترض عدة شروط:

1. يوجد على سطح المادة المازة مراكز لها القدرة على إحداث عملية الامتزاز تدعى بالمراكز النشيطة أو الفعالة حيث يمتز كل مركز فعال جزيء واحد من المادة الممتزة وبالتالي تتشكل طبقة امتزازية أحادية الجزيء ولهذا دعيت هذه النظرية في بعض الأحيان أحادية الطبقة.
2. لا تتفاعل جزيئات المادة الممتزة على السطح الماز مع بعضها البعض.

3. المراكز الامتزازية الفعالة متجانسة طاقياً أي أن طاقة جميع المراكز الامتزازية الفعالة متساوية من أجل سطح امتزازي مثالي(متجانس) .



4. افترض حدوث عمليتين متعاكستين وهما: امتزاز الجزيئات من الطور الغازي على السطح ثم انتزاز الجزيئات من السطح إلى الطور الغازي (تكاثف)، أي حدوث توازن ديناميكي بين الجزيئات الممتزة والمنتزة (انتزاز) .

يكون الامتزاز في البداية سريعا لان معظم الجزيئات تصطدم بالسطح غير المغطى (الحر) ثم تنخفض سرعة الامتزاز لأن المساحة المتاحة للامتزاز تتناقص . كما يمكن لبعض الجزيئات الممتزة أن تفلت وتترك السطح إلى الطور الغازي نتيجة لإثارة حرارية ، عند وصول الجملة إلى حالة التوازن .

بفرض أن : θ − هي نسبة الجزء المغطى من السطح بالجزيئات الممتزة (درجة التغطية) ، حيث : $0\langle\theta\langle 1$ ، تمثل $(1-\theta)$نسبة الجزء غير المغطى من السطح بالمادة الممتزة.

من خلال الفرضيات التي تم وضعها فإن سرعة الامتزاز تتناسب طرداً مع ضغط الغاز p ومع السطح غير المغطى من المادة المازة (الحر) $(1-\theta)$:

$$r_1 = k_1(1-\theta)p \qquad (1)$$

حيث r_1 : سرعة الامتزاز (سرعة التفاعل المباشر بين المادة المازة والممتزة)، k_1 : ثابت سرعة الامتزاز .

$((1-\theta))$: مساحة السطح غير المغطى بالمادة الممتزة.

أما سرعة الانتزاز فتساوي:

$$r_2 = k_2\theta \qquad (2)$$

حيث : k_2 : ثابت سرعة الانتزاز.

عند حدوث الإشباع تتساوى سرعة الامتزاز مع سرعة الانتزاز وبإصلاح العلاقات السابقة نحصل على:

$$\theta = \frac{k.p}{1+k.p} \qquad (3)$$

$$\Theta = \frac{\gamma}{\gamma max} = \frac{V}{Vm} = \frac{\Gamma}{\Gamma max} = \frac{A}{Amax}$$

$$\left(\frac{V}{V_{\max}}\right) = \frac{k.p}{1 + k.p} \quad (4)$$

حيث : $k = \frac{k_1}{k_2}$ (ثابت التوازن الامتزازي).

مناقشة العلاقة (4): 1- عند الضغوط المرتفعة : في هذه الحالة : $KP \rangle\rangle 1$ وبالتالي :

$\frac{V}{V_{\max}} = 1 \Rightarrow V = V\max$ وتكون الحالة هي حالة اشباع $(\theta = 1)$ السطح مغطى بالكامل بالمادة الممتزة .

1- عند الضغوط المنخفضة : $KP \langle\langle 1$ وبالتالي : $V = V_{\max}.KP$

3- الضغوط المتوسطة :

$$\left(\frac{V}{V_{\max}}\right) = \frac{k.p}{1 + k.p} \Rightarrow V = V_{\max}.\frac{KP}{1+KP}$$

ندخل مفهوماً جديداً (a) وهو يعبر عن كمية الغاز الممتزة من قبل غرام واحد من المادة المازة وهو يتناسب طرداً مع درجة التغطية أي: $a \propto \theta \Rightarrow a = k'.\theta \Rightarrow a = \frac{k'.k.p}{1+.k.p}$

وبإصلاح العلاقة السابقة نحصل على المعادلة التالية (معادلة لانغموير في الامتزاز الكيميائي بدلالة الضغط).

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{k.k'.p} + \frac{1}{k'}$$

ويمكن كتابة معادلة لانغموير في المحاليل وذلك باستخدام التركيز بدلاً من الضغط:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{k'.k.c} + \frac{1}{k'}$$

وهذه المعادلة تمثل معادلة مستقيم لتحولات (1/a) بدلالة (1/c) ميله (1/k.k') ونقطة تقاطعه مع محور التراتيب $\frac{1}{k'}$

2-5-5 نظرية فريندلش:

درس فريندلش ظاهرة الامتزازعام(1909) معتبراً أن سطح الجسم الماز غير متجانس طاقياً أي أن طاقة الامتزاز المنتشرة في كل مركز امتزازي نشيط غير متساوية، ووضع علاقة تجريبية من الشكل:

$$a = \frac{x}{m} = K.C^{\frac{1}{n}}$$

حيث a: كمية المادة الممتزة من قبل غرام واحد من المادة المازة.(x/m).

C: تركيز المادة الممتزة بعد الامتزاز.

K , n : ثوابت فريندلش.

بأخذ لوغاريتم الطرفين: $\log(a) = \log(k) + \frac{1}{n}.\log(c)$

تمثل المعادلة السابقة معادلة مستقيم لتحولات $\log(a)$ بدلالة $\log(c)$ ميله $(\frac{1}{n})$ ونقطة تقاطعه مع محور التراتيب $.\log k$

3-5-3 نظرية BET (Brunauer, Emmet, Teller):

تمكن هؤلاء العلماء من تفسير الامتزاز الفيزيائي متعدد الطبقات ، حيث افترضوا أن كل مركز امتزازي يمتز أكثر من جزيء واحد من المادة الممتزة ، وبالتالي تنشأ عدة طبقات امتزازية . ودعيت هذه المعادلة بمعادلة $(B.E.T)$ وهي تعطى بالعلاقة :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_{max}.C} + \frac{C-1}{V_{max}.C}.\frac{P}{P_0}$$

برسم تغيرات $\frac{p}{V(P_0 - P)}$ بدلالة $(\frac{P}{P_0})$ نحصل على مستقيم ميله $\frac{C-1}{V_{max}-1}$ ونقطة تقاطعه مع محور التراتيب $\frac{1}{V_{max}.C}$ ، يمكن حساب السطح النوعي للمادة المازة مقدراً بـ$(\frac{m^2}{gr})$ بالعلاقة : $S_{sp} = V_{max}.S_0.N_A$

S_0 – مساحة مقطع الجزيئة الممتزة ، N_A – عدد آفوكادرو ، V_{max} – حجم الغاز الممتز المكون لطبقة واحدة أحادية الجزيئة لسطح الجسم الصلب .

p_0 – الضغط البخاري المشبع للمادة الممتزة عند الدرجة التي يتم عندها الامتزاز .

C – ثابت $(B.E.T)$ ، $V\max$ – حجم الغاز الممتز المكون لطبقة واحدة أحادية الجزيئة لسطح الجسم الصلب

5-5- 4 معادلة جيبس في الامتزاز :

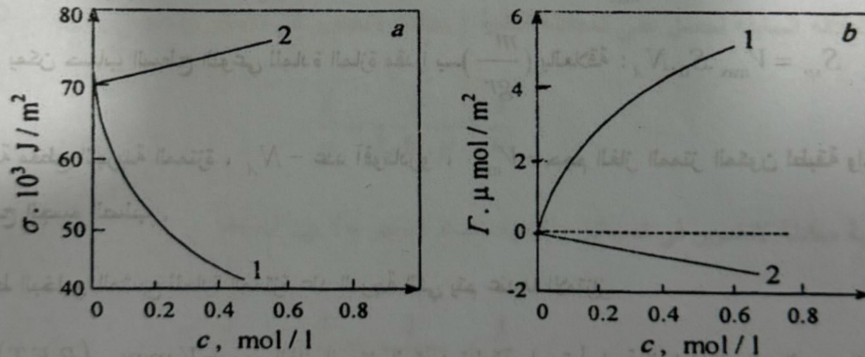
تؤدي اضافة المواد الفعالة سطحياً إلى سائل إلى تخفيض التوتر السطحي نظراً لكون هذه الجزيئات أو الأيونات تمتز على شكل طبقة أحادية متركزة على السطح .

يمكن معرفة قوة المادة الفعالة سطحياً والتي تعني قدرتها على الامتزاز من علاقة جيبس للامتزاز متساوي الدرجة ، وهذه العلاقة هي : $\Gamma = \frac{-C}{RT}.\frac{d\sigma}{dC}$ ← جاي تونغات soz

حيث تمثل (Γ) تركيز المادة الفعالة سطحياً الممتزة في واحدة المساحة من السطح ، والمقدار $\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)$ يمثل معدل تغير (ازدياد أو نقصان) التوتر السطحي للمحلول مع تغير التركيز للمادة الفعالة سطحياً داخل السائل ، و (R) ثابت الغازات العام ، (T) درجة الحرارة المطلقة .

- الامتزاز الإيجابي $(\Gamma \rangle 0)$: ويكون عندما : $(\frac{d\sigma}{dC} \langle 0)$ إذ يتناقص التوتر السطحي عند زيادة التركيز ومنه : $(\Gamma \rangle 0)$ أي أن تركيز المادة المنحلة في الطبقة السطحية أكبر من تركيزها في الطور الحجمي للسائل ، ويحدث ذلك في حالة المواد الفعالة سطحياً ، والذي يؤدي انحلالها إلى تناقص التوتر السطحي للمحلول ، حيث تكون المادة المنحلة أقل قطبية من المحل وتضم أكثر المواد العضوية القابلة للانحلال في الماء (الحموض الكربوكسيلية وأملاحها ، الحموض الأمينية، الكحولات ، الإتيرات، البروتينات) .
- الامتزاز سلبي $(\Gamma \langle 0)$: ويكون عندما : $(\frac{d\sigma}{dC} \rangle 0)$ إذ يزداد التوتر السطحي عند زيادة التركيز وتكون الزيادة قليلة وقريبة من σ_0 ومنه : $(\Gamma \langle 0)$ أي أن تركيز المادة المنحلة في الطور الحجمي للسائل أكبر من تركيزها في الطبة السطحية ، لأن قوى التأثير بين جزيئات المحل والمادة المنحلة كبيرة وذلك في حالة المواد غير الفعالة سطحياً ، وهي مواد يؤدي انحلالها إلى زيادة التوتر السطحي ، حيث تكون المادة المنحلة أكثر قطبية من المحل وتضم المحاليل المائية للكهرليتات (كبرتات الصوديوم ، الحموض المعدنية، القلويات ،الأملاح) .

يبين الشكل(4) تغير التوتر السطحي بتغير التركيز تبعاً لنوع المادة المنحلة ، وكذلك تغيرات (Γ) مع (C).



الشكل (4) : علاقة التوتر السطحي (a) وامتزاز جيبس (b)
بتركيز المحلول المائي لمادة فعالة سطحياً وأخرى غير فعالة سطحياً
1- كبريتات اللوريل والصوديوم $(C_{12}H_{25}OSO_3ONa)$ ، 2- كبريتات الصوديوم